Untersuchung

über die

Ausdehnung einiger organischer Flüssigkeiten

durch die Wärme.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARL-UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

HERMANN FRIEDRICH WIEBE,

MITGLIEDE DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT

ZU CHARLOTTENBURG.

ILMENAU.

BUCHDRUCKEREI VON R. PETERMANN (J. MACKE'S NACHF.).

1894.

Untersuchung

über die

Ausdehnung einiger organischer Flüssigkeiten

durch die Wärme.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARL-UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

HERMANN FRIEDRICH WIEBE,

MITGLIEDE DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT

ZU CHARLOTTENBURG.

ILMENAU.

BUCHDRUCKEREI VON R. PETERMANN (J. MACKE'S NACHF.).

1894.

Von der Fakultät angenommen am 26. Oktober 1894.

Herrn

Professor Dr. Lothar von Meyer

als Zeichen

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorbemerkung.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden ursprünglich mit der Absicht begonnen, einen Beitrag zu der Frage nach den Beziehungen zwischen Molekularvolumen beim Siedepunkt und chemischer Konstitution zusammengesetzter Körper zu liefern, und sollten nach Zeit und Gelegenheit allmälig auf eine grössere Anzahl Substanzen ausgedehnt werden. Obwohl ich zur Zeit erst 8 Flüssigkeiten untersucht habe, so hielt ich doch eine Veröffentlichung der bisherigen Resultate schon für geboten, da ich mit der vorliegenden Arbeit zugleich auch den Zweck verfolgte, zu zeigen, welcher Grad von Genauigkeit bei Ausdehnungsbestimmungen mittels des dilatometrischen Verfahrens bei möglichster Verfeinerung der Beobachtungsmethoden erreicht werden kann. Eine Orientirung hierüber ist, abgesehen von dem allgemeineren Interesse, welches eine derartige Untersuchung bieten dürfte, auch für die oben berührte Frage von einiger Wichtigkeit. So lässt z. B. die Vergleichung der von verschiedenen Forschern für die Molekularvolumina von Ortho-, Meta- und Paraxylol gefundenen Werthe so wenig Uebereinstimmung unter einander erkennen, dass selbst Kopp nicht darüber zu entscheiden vermochte, in welchem Sinne ihre Molekularvolumina von einander differiren (Liebig's Annalen Bd. 250, S. 64).

Allerdings dürfen die den bisherigen Bestimmungen anhaftenden Unsicherheiten nicht lediglich den Untersuchungsmethoden zur Last gelegt werden, vielmehr ist ein grosser Theil derselben auf Unreinheit der Substanzen zurückzuführen. Die vollständige Trennung isomerer oder

homologer Verbindungen von einander ist meist sehr schwierig, ja zuweilen wohl nahezu unmöglich, auch sind die Darstellungsweisen vieler organischer Körper noch nicht so vollkommen ausgebildet, dass eine absolute Reinheit der Substanz zu erzielen ist. Aber unabhängig hiervon bleibt die Frage zu erörtern, wie weit es möglich ist, mit den heutigen Hülfsmitteln der Wissenschaft die Unsicherheit der experimentellen Bestimmung der Ausdehnung einzuschränken. Dies wenigstens in den hauptsächlichsten Beziehungen — namentlich unter Berücksichtigung der neueren Fortschritte in der Thermometrie — darzulegen, soll vornehmlich der Zweck der nachfolgenden Abhandlung sein. Die Versuche selbst sind in der Zeit vom September 1890 bis Januar 1891 in den Räumen und mit den Hülfsmitteln der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt worden.

Inhalt.

Einleitung.

Seite

1. Die Methoden der Ausdehnungsbestimmungen . . . 9
2. Bemerkungen zu den bisherigen Untersuchungen:
   a. Die Ausdehnung des Glases 11
   b. Die thermische Nachwirkung des Glases . . . 12
   c. Die Berechnung und Messung der Temperatur . 13
   d. Die Berechnung der Ausdehnungsversuche . . 16

I. Beschreibung der benutzten Methode, Apparate und Instrumente.

1. Die Dilatometer 17
2. Die Thermometer 21
3. Die Temperaturbäder 23
4. Die sonstigen Hülfsapparate 25

II. Beschreibung der Versuche.

5. Die Volumenbestimmung der Dilatometer 26
6. Die Füllung der Dilatometer mit den zu untersuchenden Substanzen und ihre Auswägung bei verschiedenen Temperaturen 29
7. Die Korrektion für den herausragenden Theil der Kapillare 34

III. Ergebnisse der Versuche.

8. Die Zusammenstellung der Versuchsdaten 36
9. Die Ableitung der Ausdehnungsformel nebst einem Beispiel der Berechnung 48
10. Die Zusammenstellung der berechneten Ausdehnungsformeln und Vergleichung mit früheren Ergebnissen. 52

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0083

Einleitung.

1. Die Methoden der Ausdehnungsbestimmungen.

Die Bestimmung der Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme kann nach drei verschiedenen Methoden geschehen. Erstens nach der Methode der kommunizirenden Röhren, wie sie Dulong und Petit[1]) und später Regnault[2]) für das Quecksilber benutzt haben. Zweitens nach der aräometrischen oder Wägungsmethode, die z. B. für Wasser von Hallström[3]), Stampfer[4]), Hagen[5]) und Matthiessen[6]) angewandt worden ist, und endlich drittens nach der dilatometrischen Methode, welche auf zweierlei Art, entweder durch unmittelbare Messung der Volumenänderung oder durch indirekte Ableitung derselben aus dem jeweiligen Gewichte der Füllung ausgeführt werden kann.

Die Methode der kommunizirenden Röhren, welche zuweilen auch als das hydrostatische Verfahren bezeichnet wird, liefert die absolute Ausdehnung der Flüssigkeiten unabhängig von der Ausdehnung der Hülle und ist unzweifelhaft höchster Genauigkeit fähig. Ihre Ausführung setzt jedoch einen so erheblichen Aufwand von experimentellen Hülfsmitteln voraus, dass sie nur dort angewandt wird, wo es sich, wie bei Quecksilber und Wasser, um Gewinnung von Daten handelt, welche für die ganze Wissenschaft von fundamentaler Bedeutung sind.

---

[1]) Annales de chimie et de physique T. VII, 1817, S. 120.
[2]) Relation des expériences etc. T. 1, 1847, S. 271.
[3]) Poggendorff's Annalen. Bd. 1, S. 149 und Bd. 34, S. 220.
[4]) Daselbst Bd. 21, S. 75.
[5]) Berichte der Königlichen Akademie zu Berlin 1855.
[6]) Poggendorff's Annalen Bd. 128. S. 512.

Die aräometrische Methode, nach welcher ein Hohlkörper von bekanntem Gewicht und Volumen und bekannter Ausdehnung bei verschiedenen Temperaturen in der zu untersuchenden Flüssigkeit gewogen wird, hat den Nachtheil, dass eine grössere Oberfläche der Flüssigkeit längere Zeit mit der Luft in Berührung bleibt; auch lässt sie sich bei höheren Temperaturen wegen der eintretenden Verdampfung wohl kaum anwenden [1]).

Die dilatometrische Methode hat manche Vorzüge vor den übrigen Methoden, besonders deshalb, weil sie sich mit verhältnissmässig einfachen Hülfsmitteln durchführen lässt und nur geringere Mengen Flüssigkeit erfordert. Sie ist bisher für organische Flüssigkeiten ausschliesslich angewandt worden und kommt daher für die vorliegende Untersuchung allein in Betracht.

Die ersten grundlegenden Arbeiten dieser Art rühren von Pierre [2]) und Kopp [3]) her, welche vor etwa 50 Jahren für eine grössere Reihe Substanzen die Ausdehnung innerhalb weiter Temperaturgrenzen bestimmt haben. Nach ihnen haben sich viele Experimentatoren mit demselben Gegenstande beschäftigt, von denen besonders Buff, Louginine, Thorpe, Ramsay, Schiff, sowie die Schüler von Lothar Meyer und Lossen zu nennen sind [4]). Es liegen ausser-

[1]) Für niedere Temperatur (zwischen +20 und −30°) wurde diese Methode von mir in Gemeinschaft mit Herrn Dr. A. Fock angewandt zur Bestimmung der Ausdehnung von Alkoholwassergemischen, welche wir im Auftrage der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission im Jahre 1882 untersucht haben.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 139, Bd. 64, S. 159 und Bd. 80, S. 125.

[3]) Poggendorff's Annalen Bd. 72, S. 1 und S. 223 und Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 94, S. 257.

[4]) Buff, Liebig's Annalen Suppl. 4, S. 129. — Louginine, Annales de chimie et de physique, 4. Série, T. 11, S. 453. — Thorpe, Proceed. Royal Soc. 24, S. 283 und Chem. Soc. Journ. 37, S. 141. — Ramsay Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie für 1879 und für 1881. - Schiff, Liebig's Annalen Bd. 220, S. 71. — Lossen, daselbst Bd. 233, S. 316. — Zander, daselbst Bd. 214, S. 138. - Elsässer, daselbst

dem noch zahlreiche gelegentliche Bestimmungen vor, von denen hier aber abgesehen werden darf.

Die meisten Autoren haben sich bei ihren Untersuchungen der volumendilatometrischen Methode bedient, weil diese die weniger umständlichere zu sein scheint, und nur Louginine, Ramsay, Schiff und Neubeck haben zu ihren Versuchen Gewichtsdilatometer gebraucht. Aber beiden Arten dieser Methode haften in ihrer bisherigen Ausführung einige Unvollkommenheiten an, welche zunächst einer Besprechung unterworfen werden sollen.

2. Bemerkungen zu den bisherigen Untersuchungen.

a. *Die Ausdehnung des Glases.*

Einen wesentlichen Faktor bei der Benutzung der dilatometrischen Methode bildet die Glasausdehnung, da aus der scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeit im Dilatometer auf die wahre geschlossen wird. Nun haben, soweit ich feststellen konnte, sämmtliche Autoren für den Ausdehnungskoëffizienten des Glases den mittleren Werth zwischen 0^0 und 100^0 zu Grunde gelegt und hiermit den Inhalt des Dilatometers für die verschiedenen Temperaturen berechnet. Dieses Verfahren ist nicht strenge richtig, da der Ausdehnungskoëffizient des Glases von der Temperatur abhängig ist. Derselbe beträgt ungefähr $^1/_{40}$ von demjenigen organischer Flüssigkeiten, für welche man rund $^1/_{1000}$ annehmen kann, und seine Variation zwischen 0 und 100^0 beträgt nach den Bestimmungen verschiedener Physiker etwa $^1/_{1000}$ pro Grad, mithin für 100^0 etwa $^1/_{10}$ seines Betrages bei 0^0. Wenngleich auch der Fehler, der aus der Nichtberücksich-

Bd. 218, S. 302. — Neubeck, Zeitschrift für physikalische Chemie Bd. 1, S. 649. — Städel, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. 15, S. 2559. — Vollmar, ebendaselbst und: Ueber Siedepunkte und spezifische Volumina der Halogensubstitutionsprodukte des Aethans, Dissertation, Tübingen 1882 nach Kopp, Liebig's Annalen Bd. 250 S. 4). — Weger, Liebig's Annalen Bd. 221, S. 61. — Gartenmeister, daselbst Bd. 233, S. 249. — Dobriner, daselbst Bd. 243, S. 1 und 23. — Pinette, daselbst S. 32.

tigung resultirt, nicht allzu gross ist [1]), da die Ausdehnung des Glases gegenüber derjenigen der Flüssigkeiten gering ist, so dürfte doch angesichts der grossen Mühe, welche auf die Bestimmungen überhaupt verwandt worden ist, seine Vernachlässigung sich nicht ganz rechtfertigen lassen. Dabei ist allerdings daran zu erinnern, dass die Abhängigkeit des Ausdehnungskoëffizienten von der Temperatur bis jetzt nur für wenige Glassorten bestimmt und selbst für diese noch nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist, da die Resultate verschiedener Experimentatoren für dieselbe Glassorte von einander abweichen, worauf ich weiterhin noch zurückkomme [2]).

b. *Die thermische Nachwirkung des Glases.*

Eine weitere Fehlerquelle bei der Benutzung von Glasgefässen besteht in der thermischen Nachwirkung, der die Glassorten in mehr oder minder hohem Grade unterworfen sind. Die störenden Einflüsse dieser Erscheinung sind aber erst in neuerer Zeit genügend erkannt worden und lassen sich nur durch Verwendung möglichst nachwirkungsfreier Gläser unschädlich machen. Es ist bekannt, dass neue Thermometer, namentlich bei längerem Gebrauch in höheren Temperaturen, dauernde Volumenänderungen erfahren, die sich aus den Veränderungen ihrer Angaben nachweisen lassen. Aehnliches wird auch beim Gebrauch der Dilatometer eintreten, weshalb eine Kontrole des vor den Bestimmungen gemessenen Volumens am Schlusse der Beobachtungen unerlässlich ist, um die Grösse der etwa eingetretenen Aenderung zu konstatiren. Dies wird namentlich dann erforderlich, wenn zur Herstellung der Instrumente leichtflüssige (Kali und Natron enthaltende) Glassorten verwandt worden sind, da diese besonders stark thermischen Nachwirkungen unterliegen. Die Volumenänderungen lassen sich durch vorgängiges stärkeres und andauerndes Erhitzen ausschliessen,

[1]) Vergl. das Beispiel am Schlusse der Abhandlung.

[2]) Vergl. weiter unten S. 28.

und Regnault hatte bereits deswegen den Rath gegeben, die Thermometer vor dem Zuschmelzen öfter und längere Zeit zu erhitzen. Auch Kopp[1]) machte von dieser Erfahrung Gebrauch, indem er sowohl seine Thermometer als Dilatometer in einem Gefäss mit Oel so stark erhitzte, als es anging, und dann langsam erkalten liess, welche Operation er mit jedem Instrument mehr als 50 Mal wiederholte. Es scheint aber fast, als ob dieses Verfahren von späteren Experimentatoren nicht immer eingehalten, und dadurch manche Fehlerquelle bei den Untersuchungen verursacht worden ist.

c. *Die Berechnung und Messung der Temperatur.*

Bei den bisherigen Versuchen sind die Temperaturangaben nicht durchweg auf dieselbe Normalskale bezogen, sondern meistens in der eigenen Skale des benutzten Quecksilberthermometers ausgedrückt. Es ist aber bekannt, dass Quecksilberthermometer aus verschiedenen Glassorten in in ihrem Gange nicht mit einander übereinstimmen und daher zur Vergleichbarkeit ihrer Angaben auf das Luftthermometer, bei welchem die Ausdehnung des Glases gegenüber der Ausdehnung der Luft einen verschwindenden Einfluss übt, bezogen werden müssen. Da nun bei den vorhandenen Untersuchungen Quecksilberthermometer englischen, französischen und deutschen Ursprungs verwandt worden sind, so werden die Ergebnisse von einander abweichen[2]). Sodann kann auch die Methode der Temperaturmessung in vielen Fällen nicht als völlig einwandfrei bezeichnet werden, da meistens Flüssigkeitsbäder benutzt worden sind. Diese liefern aber bei Temperaturen, die von derjenigen des Arbeitsraumes erheblich verschieden sind, nur schwierig hinreichend konstante Temperaturen.

Pierre, welcher seine Untersuchungen nicht auf sehr hohe Temperaturen ausdehnte, benutzte ein einfaches mit

---

[1]) Poggendorff's Annalen 72, S. 8, 1847.

[2]) Thorpe, Weger und Neubeck haben ihre Temperaturangaben auf Luftthermometer bezogen.

Wasser gefülltes Blechgefäss, das zum Schutz gegen den Einfluss der umgebenden Luft mit wollenen Tüchern umwickelt war, und sorgte durch stete Bewegung des über einem Ofen erwärmten Wassers für möglichst gleichmässige Temperatur der verschiedenen Theile des Bades. Er giebt die Temperaturen auf Hundertstelgrade an, jedoch lässt sich bei der verhältnissmässig einfachen Einrichtung seines Temperaturbades annehmen, dass die Unsicherheit jedenfalls mehrere hundertstel, wenn nicht gar zehntel Grade betragen hat. Kopp[1]) wandte zwischen 0 und 30° ebenfalls ein einfaches Wasserbad an, während er für Beobachtungen bei höheren Temperaturen zwei in einander gesetzte Gefässe, welche mit passenden Deckeln versehen waren, benutzte. Das innere Gefäss und der Zwischenraum zwischen beiden Gefässen wurden mit Oel gefüllt und der Apparat durch eine untergesetzte Lampe erhitzt. Das Oel des inneren Gefässes, in welchem das Thermometer und das Dilatometer sich befanden, erwärmte sich auf diese Weise nur sehr langsam, und auch dann noch, wenn die Flamme unter dem äusseren Gefässe schon ausgelöscht oder verkleinert worden war. Es trat so „allmälig ein stationärer Zustand für beide Instrumente ein, der lange genug andauerte, um öfter wiederholte Ablesungen zu gestatten, und die (mindestens höchst annähernde) Gleichheit der Temperatur der Dilatometer- und der Thermometer-Gefässe voraussetzen zu lassen. Auf diese Art wurden Maximumbeobachtungen angestellt; die Minimumbeobachtungen in ähnlicher Weise, indem, sobald das Thermometer und das Dilatometer sinkende Temperatur anzeigten, die Flamme der Lampe wieder angezündet oder verstärkt wurde. Die Angaben beider Instrumente nahmen dann auch wieder allmälig einen stationären Stand an und hielten denselben lange genug, um eine Reihe Ablesungen zu gestatten.“ Kopp sagt zwar selbst, dass bei der Verschiedenheit der spezifischen Wärme des Quecksilbers von derjenigen der Flüssigkeiten in den Dilatometern es sehr

[1]) Poggendorff's Annalen 72, S. 23 und 24.

schwer hält, dass beide Instrumente genau dieselbe Temperatur annehmen, und suchte deshalb diese Fehlerquelle durch geeignete Kombination der Maximum- und Minimumbeobachtungen zu beseitigen. Auch glaubte er, aus der Uebereinstimmung seiner Versuchsergebnisse für Wasser, dessen spezifische Wärme am meisten von derjenigen des Quecksilbers abweicht, mit den Resultaten anderer Forscher schliessen zu dürfen, dass sich die Einflüsse der in Rede stehenden Fehlerquelle genügend ausgleichen. Allein es ist wohl als ziemlich sicher anzunehmen, dass dies nur bis zu einem beschränkten Maasse stattfand, und schon der Umstand, dass Kopp — ebenso wie die Mehrzahl der citirten Autoren — sämmtliche Temperaturen auf Zehntelgrade abgerundet angiebt, lässt vermuthen, dass, nach dem heutigen Stande der Temperaturmessung zu urtheilen, eine grosse Genauigkeit in den Messungen nicht erreicht worden ist.

Bei den späteren Untersuchungen ist meistens die Kopp'sche Methode befolgt, jedoch von einzelnen Autoren mit einigen Verbesserungen versehen worden. So hat z. B. Elsässer[1]) seinen Apparat noch mit einem besonderen Schutzmantel umgeben und dadurch, wie durch eine untergesetzte, oben offene Kapsel aus Drahtnetz, welche auf einen 1 cm hohen kupfernen Dreifuss ruhte und mit Asbest ausgefüttert war, für eine möglichst gleichmässige Wärmezufuhr gesorgt. Diese Vorsichtsmassregeln tragen, wie auch Erfahrungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gezeigt haben, unzweifelhaft dazu bei, den Temperaturmessungen einen besonderen Grad von Sicherheit beizulegen, allein ganz gleichmässig hohe Temperaturen, namentlich in verhältnissmässig hohen Apparaten, lassen sich nur in Dampfbädern erreichen. Letztere sind von Ramsay, Zander, Schiff und Neubeck benutzt worden. Zander[2]) erhitzte bei seinen Untersuchungen über substituirte Aniline das Dilatometer in einem Glasmantel, der mit einem Rückflusskühler versehen war,

---

[1]) Liebig's Annalen 218, S. 305 ff. 1883.

[2]) Daselbst 214, S. 150. 1882.

im Dampfe von reinen Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Wasser, Amylalkohol, Anilin und Naphtalin. Sein Apparat litt aber an dem Uebelstand, dass er nur aus einem einfachen Glascylinder bestand, während zur völligen Konstanterhaltung der Temperatur ein doppelter Cylinder erforderlich ist. Durch den letzteren wird verhindert, dass eine theilweise Kondensation der Dämpfe und Schwankungen in der Temperatur eintreten. Schiff[1]), dessen Untersuchungen nur die Bestimmungen der spezifischen Volumina beim Siedepunkte der Flüssigkeiten bezweckten, benutzte ebenfalls einen einfachen Dampfmantel, aber, wie es scheint, von einer Weite, die hinreichende Bürgschaft dafür gewährte, dass das sehr tief in den Apparat eingesenkte kleine Gewichtsdilatometer wirklich die Temperatur des siedenden Dampfes angenommen hatte. Dasselbe gilt auch für die von Lothar Meyer verbesserte Methode Ramsay's, wie sie Neubeck bei seinen Untersuchungen über Molekularvolumina aromatischer Verbindungen unter verschiedenen Drucken angewandt hat.

d. *Die Berechnung der Ausdehnungsversuche.*

Für die Berechnung der Konstanten der Ausdehnungsformel liegen stets mehr Beobachtungen vor, als für ihre Bestimmung erforderlich ist. Kopp[2]) hat deshalb ein besonderes Verfahren angegeben, wie man sämmtliche Beobachtungen verwenden kann. Dasselbe ist auch von den meisten Autoren benutzt worden und besteht darin, „dass aus sämmtlichen für die Temperatur t durch die Versuche gefundenen scheinbaren Volumina $\mathfrak{V}$ die Bedingungsgleichungen, entsprechend der Formel:

$$\mathfrak{V} = A + Xt + Yt^2 + Zt^3,$$

entwickelt, und dann die Summe mehrerer solcher Bedingungsgleichungen als definitive Bedingungsgleichungen zur Bestimmung von A, X, Y und Z genommen werden. Durch

[1]) Liebig's Annalen 220, S. 71 ff. 1883.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie 94, S. 279 ff. 1855.

Division des so erhaltenen Ausdrucks mit A, dem für 0^0 sich ergebenden Volumen, erhält man dann:

$$\mathfrak{V} = 1 + xt + yt^2 + zt^3$$

den Ausdruck für das scheinbare Volumen bei t^0, dasjenige bei $0^0 = 1$ gesetzt.

Ist ferner k der Koëffizient der kubischen Ausdehnung des Glases, so ergiebt sich das wahre Volumen der untersuchten Flüssigkeit für t^0:

$$V = \mathfrak{V} + \mathfrak{V}tk$$

oder obigen Werth für $\mathfrak{V}$ eingesetzt:

$$V = 1 + (x + k)t + (y + xk)t^2 + (z + yk)t^3.\text{“}$$

Abgesehen davon, dass k als mit der Temperatur unveränderlich angenommen wird, bleibt in der Berechnung eine gewisse Willkür insofern noch bestehen, als, wie Elsässer[1]) hervorgehoben hat, es nicht ganz gleichgültig ist, welche Beobachtungen zur Herleitung der definitiven Bedingungsgleichungen zusammengefasst werden. Eine strenge Ausgleichung der Beobachtungen kann, wie dies auch Kopp[2]) betont, nur mittels der Methode der kleinsten Quadrate herbeigeführt werden. Nur durch diese ist es möglich, allen Beobachtungen das ihnen zukommende Gewicht zu geben und auch einen näheren Einblick in die Genauigkeit der Versuche zu erhalten.

I. Beschreibung der benutzten Methode, Apparate und Instrumente.

1. Die Dilatometer.

Bei meinen Untersuchungen habe ich mich im Hinblick auf den in der Vorbemerkung angedeuteten Zweck, die grösstmögliche Genauigkeit durch Herabminderung der Fehlerquellen und ihres Einflusses zu erreichen, der gewichts-

[1]) Liebig's Annalen 218, S. 310. 1883.

[2]) Poggendorff's Annalen 72, S. 32. 1847.

dilatometrischen Methode bedient. Indem ich derselben vor der volumendilatometrischen Methode den Vorzug gab, leiteten mich hauptsächlich folgende Gesichtspunkte. Zunächst kann man grössere Mengen der Substanz verwenden, weshalb der Einfluss der Experimentalfehler ein geringerer wird. Sodann lassen sich im Allgemeinen Wägungen mit viel grösserer Genauigkeit ausführen als Volumenmessungen. Ferner vermeidet man bei Gewichtsdilatometern das lästige Hängenbleiben von Flüssigkeitstheilchen in der Kapillare und kann den Betrag der Korrektion für den herausragenden Theil des Kapillarrohres auf ein Minimum einschränken.

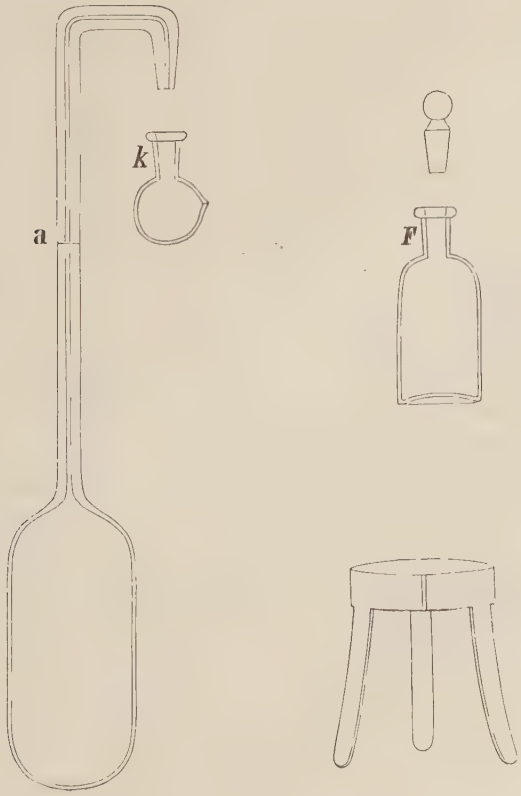
Diesen Vorzügen gegenüber ist von Kopp [1]) gelegentlich seiner Kritik der Untersuchungen von Louginine [2]) der Einwand erhoben worden, dass bei der Ausführung der gewichtsdilatometrischen Methode ein bedeutend grösserer Arbeitsaufwand erforderlich ist. Kopp hat gewiss insofern Recht, als die Ausführung der Versuche bei dem gewichtsdilatometrischen Verfahren dadurch zeitraubender und mühsamer wird, dass man nach jeder Füllung des Gefässes bei einer gewissen Temperatur, es wieder die Temperatur der Luft annehmen lassen muss, um die Wägung vorzunehmen. Dieser Einwand trifft hauptsächlich dann zu, wenn man zur Erwärmung der Dilatometer Flüssigkeitsbäder benutzt, da in diesem Falle die Beobachtungen nach der volumendilatometrischen Methode keine Unterbrechungen erfahren. Bedient man sich hingegen, wie es bei sehr genauen Untersuchungen erforderlich ist, der Dampfbäder, so muss bei beiden Methoden nach jedem einzelnen Versuche eine Unterbrechung stattfinden; es kommt alsdann der durch die Abkühlung und Wägung des Dilatometers verursachte Zeitverlust nicht sonderlich in Betracht, zumal wenn man mehrere Dilatometer gleichzeitig benutzt und deren Wägung nach einander vornehmen kann. Andererseits ist aber zur Erzielung eines hohen Genauigkeitsgrades beim Volumendilato-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Supplem. 5, S. 303.
[2]) Annales de chimie et de physique, 4. Série, Bd. 11, S. 453.

meter auch eine sehr genaue Kalibrirung der Kapillare erforderlich, was eine umständliche und zeitraubende Arbeit verursacht. Eine wiederholte Auswägung des Gefässes und des Kapillarrohres ist ausserdem auch bei dieser Methode nicht zu umgehen.

Wenn demnach die Vorzüge und Nachtheile beider Methoden gegen einander abgewogen werden, so kommt man zu dem Schlusse, dass bei weniger genauen Untersuchungen unbedenklich das volumendilatometrische Verfahren zu benutzen ist, dass jedoch die Anwendung des gewichtsdilatometrischen Verfahrens eine erheblich grössere Zuverlässigkeit gewährleistet.

Als Dilatometer habe ich Gefässe aus dem Jenaer Normal-Thermometerglas XVI^{III} von untenstehender Gestalt gebraucht.



Die Instrumente fassten etwa 45 bis 48 ccm und sind in der Glasbläserei der mechanischen Werkstatt von R. Fuess in Steglitz hergestellt worden. An dem Gefäss des Dilatometers ist eine zweimal rechtwinklig gebogene Kapillarröhre von etwa 1 mm lichter Weite angeschmolzen. Auf das konisch abgeschliffene Ende der Röhre passt eine kleine Kappe *k*, welche seitlich mit einer kapillaren Oeffnung versehen ist.

Die Kappe wurde sofort nach beendetem Versuch aufgesetzt, um ein Verdunsten oder Abtropfen der Flüssigkeit beim Auswägen zu verhindern; die kapillare Oeffnung gestattet der Luft freien Zutritt, ohne jedoch eine erhebliche Cirkulation der Luft zuzulassen, wie ich durch besondere Versuche über die Verdampfung der Flüssigkeit festgestellt habe. In der Mitte des Kapillarrohrs des Dilatometers befindet sich eine Marke *a*, bis zu welcher dasselbe bei den Versuchen in das Temperaturbad eingesenkt wurde. Für den herausragenden Theil der Flüssigkeitssäule, dessen Temperatur jedesmal besonders gemessen wurde, ist eine kleine Korrektion angebracht, wovon weiterhin die Rede sein wird. Das Fläschchen *F* diente zur Aufnahme der überschüssigen Flüssigkeitsmenge. Bei den Versuchen in Eis nahm es die nach dem Herausnehmen des Dilatometers unter dem Einflusse der Zimmertemperatur austretende Flüssigkeitsmenge auf, deren Gewicht ebenfalls bestimmt werden musste; bei höheren Temperaturen diente es lediglich zur Aufnahme der überschüssigen Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche nicht gewogen zu werden brauchten. Es wurden 4 solcher Gewichtsdilatometer angefertigt, welche, um Verwechselungen vorzubeugen, mitsammt den zugehörigen Stücken durch Aetzung der Nummern 1 bis 4 gekennzeichnet waren. Jedem Dilatometer war ein kleiner eiserner Dreifuss beigegeben, dessen Ring im Innern mit Band gefüttert war, so dass eine direkte Berührung des Glases mit dem Metall vermieden wurde.

2. Die Thermometer.

Die Temperaturmessungen geschahen mittels einer Reihe von Quecksilberthermometern, welche bei den thermometrischen Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt als Arbeitsnormale dienten, und von denen stets zwei gleichzeitig benutzt wurden, um eine Gewähr für die Richtigkeit der Temperaturbestimmung zu haben. Hierbei waren die Thermometer so disponirt, dass das Gefäss des einen mit der Mitte des Dilatometergefässes in gleicher Höhe sich befand, während das andere Thermometer tiefer in den Apparat eingesenkt war, um die Temperatur des ganzen Dampfraumes kontroliren zu können.

Die Thermometer waren in den Jahren 1887 und 1888 von R. Fuess aus Jenaer Glas hergestellt und von mir und anderen Beamten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt untersucht worden. Sie sind als Einschlussthermometer hergestellt und tragen Theilungen in 0,1 bezw. 0,2 Grad. Ein Thermometer (Nr. 278) reichte nur bis 55 Grad, 4 Instrumente (Nr. 244, 246, 296 und 297) reichten bis 102 Grad, während die übrigen 5 gebrauchten Thermometer (Nr. 253, 254, 255, 257 und 259) Temperaturen bis über 200 Grad anzeigten. Die Instrumente waren nach der Neumann-Thiesen'schen Methode [1]) von 5 zu 5 Grad kalibrirt und dann fundamental bestimmt worden. Bei dem Thermometer Nr. 278 war der Gradwerth durch Vergleichung dieses Thermometers mit einem vollständigen Normalthermometer an 10 Punkten hergeleitet worden.

Bei den Thermometern für höhere Temperaturen sind zwischen 0 und 100° in den Kapillarröhren kleine Erweiterungen eingeschaltet, um die Skale zu verkürzen und die Instrumente dennoch fundamental bestimmbar zu machen. Für diese Instrumente trat daher bei der Bestimmung des Siedepunktes und der Temperaturen über 100 Grad noch eine kleine Korrektion für den durch die verkürzte Queck-

---

[1]) Thiesen, Carl's Repertorium der Physik, Bd. 15, S. 285.

silbersäule verminderten inneren Druck auf die Gefässwandungen hinzu. Eine Bestimmung der Theilungsfehler hatte sich als unnöthig erwiesen, da die Instrumente auf einer vorzüglichen Schraubentheilmaschine mit gleichmässiger Theilung versehen waren, und ihre Fehler nach einer Untersuchung des Herrn Professor Dr. Pernet an einem dieser Instrumente an keiner Stelle mehr als 0,003 Grad betrugen. Die Korrektionen für die Thermometerablesungen setzten sich demnach zusammen aus den Kaliberkorrektionen, welche für die zwischen den Fünferpunkten gelegenen Grade graphisch interpolirt wurden, den Korrektionen für den Gradwerth, den Korrektionen des Eispunktes, der mit wenigen Ausnahmen nach jeder Temperaturmessung bestimmt wurde, und bei den hochgradigen Thermometern noch aus der Korrektion für den verminderten inneren Druck. Hierzu trat noch die Reduktion auf das Luftthermometer, für welche die Werthe aus den von Böttcher und mir ausgeführten Untersuchungen [1]) entnommen worden waren. Alsdann war noch die Korrektion für den herausragenden Quecksilberfaden bei den Ablesungen zu berücksichtigen. Die Temperatur des herausragenden Fadens wurde ebenso wie bei den Dilatometern durch kleine angehängte Hülfsthermometer bestimmt. Zu dem überm Kork hervorragenden Theile des Fadens wurde noch die Hälfte des im Kork befindlichen Theiles hinzugerechnet. Wenngleich letzteres nicht ganz einwandfrei ist, so dürfte dieses Verfahren doch hinreichend genaue Resultate geliefert haben, da sich stets nur 3 bis 4 Grad im Korken befanden und die Korrektion für diesen Theil des nicht im Bade befindlichen Stücks des Quecksilberfadens nur wenige hundertstel Grad betrug.

Die Uebereinstimmung der korrigirten Angaben war für die hochgradigen Thermometer gelegentlich der citirten

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde Bd. 10, S. 245. — Die hier zu Grunde gelegte Temperaturskale ist die Luftthermometerskale, welche mit der im Bereiche des Maass- und Gewichtswesens international vereinbarten Wasserstoffthermometerskale (Travaux et Mémoires, T. VI, 1888, S. 116) zwischen 0 und 100° bis auf 0,01° übereinstimmt.

lufthermometrischen Vergleichungen festgestellt worden. Für die übrigen Instrumente waren ebenfalls von Herrn Böttcher und mir ausführliche Vergleichungen [1]) vorgenommen worden, aus denen die Identität ihrer Angaben bis auf weniger als 0,01° hervorgeht.

3. Die Temperaturbäder.

Zu den Temperaturbädern diente bei 0° fein geschabtes Natureis, dessen Reinheit von Zeit zu Zeit durch eingesenkte Thermometer, bei denen die Eispunktslage genau bekannt war, geprüft wurde. In Temperaturen bis 40° wurde ein Wasserbad mit Rührvorrichtung benutzt, wie es zur Vergleichung von Normalthermometern dient. Dasselbe besteht aus einem mit gläsernen Aufsatz versehenen cylindrischen Gefäss, das von einem zweiten Mantel aus Metallblech umgeben ist. Der äussere Mantel ist zum Schutze gegen die Einwirkung der Lufttemperatur mit einer dicken Filzdecke bekleidet. In dem inneren Gefäss befindet sich ein starker Messingstab, der als Axe für ein Rührwerk dient, das durch Zahnradübertragung von aussen bewegt werden kann. Das Rührwerk wird zugleich als Halter für die zu prüfenden Instrumente benutzt. In den äusseren Mantel strömt aus einem Kessel Wasserdampf, der aus den feinen Oeffnungen eines im unteren Theile des Mantels befindlichen ringförmigen Rohres austritt. Bei richtiger Regulirung der Dampfzufuhr kann man in Temperaturen, die über derjenigen des Arbeitsraumes liegen, leicht für eine halbe oder ganze Stunde nahezu völlige Konstanz erhalten, oder wenigstens erreichen, dass die Schwankungen während eines solchen Zeitraumes nur wenige hundertstel Grade betragen. Bei Temperaturen, die unterhalb der Zimmertemperatur liegen, muss durch Zusetzen kleinerer Mengen Eiswassers die Wärmezufuhr ausgeglichen werden.

Für Temperaturen über 40° wurden, wie bereits erwähnt, Dampfbäder verwendet. Es diente hierzu ein Thermo-

---

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde Bd. 10, S. 435.

stat, der im wesentlichen aus einer Rudberg'schen Siederöhre mit Rückflusskühler besteht und von mir bereits früher beschrieben [1]) worden ist, während für Wasser eine gewöhnliche Rudberg'sche Röhre [2]) benutzt wurde. Zur Erzeugung der Damptbäder wurden folgende 8 Flüssigkeiten benutzt, neben welche der auf 760 mm Quecksilberdruck bezogene Siedepunkt vermerkt ist:

Substanz	Siedepunkt bei 760 mm
Choroform	60,7° C
Aethylalkohol	78,3
Wasser	100,0
Isobutylacetat	115,2
Paraldehyd	124,1
Amylacetat	140,2
Terpentin	etwa 161,0
Methylbenzoat	198,5

Die vorstehend angegebenen Siedepunkte sind auf Zehntelgrade abgerundet worden, weil einige der Flüssigkeiten durch mehrfachen Gebrauch schon etwas verunreinigt waren, und die beobachteten Siedepunkte nicht mehr ganz den normalen entsprachen. Geringe Verunreinigungen haben übrigens auf die Konstanz der Temperatur keinen oder nur geringen Einfluss, da sich bei angemessener Regulirung der Heizflamme fast immer ein stationärer Zustand herstellen lässt, der lange genug andauert, um mehrere Reihen Beobachtungen auszuführen. Hierbei können allerdings Schichtungen in dem Apparat und geringe Temperaturunterschiede in den verschiedenen Höhen des Dampfraumes entstehen.

---

[1]) Ueber die amtliche Prüfung von Thermometern. Zeitschrift für analytische Chemie 30, S. 4.

[2]) Diese Röhre wird gewöhnlich nach Cavendish benannt, jedoch nicht ganz mit Recht, da Rudberg der erste war, welcher einen doppelten Dampfmantel benutzte. Vergl. Loewenherz, Vorläufige Mittheilungen über thermometrische Fundamentalversuche. Chemische Berichte 1877, S. 470.

Der Einfluss dieser Fehlerquelle wird dadurch auf ein Minimum herabgemindert, dass man die Gefässe des Thermometers und des Dilatometers in gleicher Höhe anbringt. Bei völlig reinen Flüssigkeiten, welche beim Sieden oder durch die Berührung mit dem heissen Metall keinerlei Veränderungen erleiden, treten diese Erscheinungen nicht auf.

4. Die sonstigen Hülfsapparate.

Von den übrigen bei der Ausführung der Versuche benutzten Apparaten und Instrumenten ist noch zu erwähnen: eine Westphal'sche Kilogrammwaage mit 2 Gewichtssätzen von P. Stückrath und ein Bohne'sches Aneroid Nr. 1100. Die Empfindlichkeit der Waage war allerdings keine allzu grosse, da sie für grössere Belastungen bestimmt war, als hier in Frage kommen, allein sehr konstant; die Empfindlichkeit betrug im Mittel aus 30, an verschiedenen Tagen ausgeführten Bestimmungen

bei einer Belastung von	für einen Skalentheil
100 g	2,56 mg
50 „	2,57 „
20 „	2,59 „

Da Zehntel der Skalentheile noch genau zu schätzen waren, so konnte man eine Wägung bis auf 0,3 mg genau ausführen, was für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichte. Die Schwingungsdauer der Waage betrug bei einer Belastung von 100 g auf jeder Schale etwa 30 Sekunden.

Von den Gewichtssätzen diente der eine als Tarasatz, während der zweite besonders sorgfältig gearbeitete und aus platinirten Messinggewichten bestehende Satz zur Gewichtsbestimmung benutzt wurde. Er bestand aus einer vollständigen Stückelung von 100 g abwärts bis zu 1 mg und war im Jahre 1888 geprüft worden. Da die Gewichte inzwischen mehrfach gebraucht worden waren, so hielt ich vor Beginn der Untersuchung eine summarische Kontrole auf einer sehr empfindlichen 100 g-Waage für geboten und schloss ausserdem das 100 g-Stück an ein von der Kaiserlichen Normal-

Aichungs-Kommission geprüftes Normalgewicht an. Die Kontrole ergab, dass die Fehler der grösseren Gewichte unter 0,1 mg blieben und die der kleineren vollständig zu vernachlässigen waren.

Das Aneroid Nr. 1100, in 0,2 mm eingetheilt, war in ausführlichen Reihen mit einem Quecksilberbarometer verglichen worden und zeigte nur geringe Nachwirkungsbeträge. Während das Aneroid für gewöhnlich nur behufs Reduktion der Wägungen auf luftleeren Raum abgelesen werden musste, und in diesen Fällen keine sehr genauen Angaben zu liefern brauchte, diente es zugleich auch zur Ableitung der Temperatur des Wasserdampfes bei den Ausdehnungsbestimmungen. In solchen Fällen ist es stets noch besonders mit dem Normalquecksilberbarometer verglichen worden.

II. Beschreibung der Versuche.

5. Die Volumenbestimmung der Dilatometer.

Die Untersuchung begann mit einer Volumenbestimmung der Dilatometergefässe. Zuvor jedoch wurden dieselben, um späteren durch thermische Nachwirkungen hervorgerufenen Volumenänderungen nach Möglichkeit vorzubeugen, einem Alterungsverfahren unterworfen. Die Instrumente wurden zu diesem Zwecke in einem Luftbade 6 Stunden lang auf etwa 300°, dann nochmals 3 Stunden auf etwa 150° erhitzt, und darauf ganz langsam abgekühlt. Nach früheren Erfahrungen [1]) war anzunehmen, dass hierdurch die von der hohen Anfertigungstemperatur noch vorhanden gewesenen

[1]) Ein zu dem Luftthermometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gehöriges Glasgefäss von etwa 183 ccm Inhalt hatte durch eine vorgängige Erhitzung auf 450° eine Volumenverminderung von 0,4 ccm erfahren, dann aber durch eine weitere andauernde Erhitzung auf 400° sein Volumen nicht mehr geändert (Zeitschrift für Instrumentenkunde 10, S. 22. 1890).

Nachwirkungsdilatationen soweit beseitigt waren, dass bei späteren Erhitzungen bis 200° weitere Volumenänderungen nicht mehr zu befürchten waren. Diese Voraussetzung hat sich vollkommen bestätigt, wie die nach Abschluss der Untersuchungen an zwei Dilatometern vorgenommenen Kontrolbestimmungen, welche genau dasselbe Volumen ergaben, wie bei Beginn der Untersuchung, bewiesen haben (vgl. S. 28).

Nachdem die Dilatometergefässe leer gewogen waren, wurden sie mit destillirtem, mehrfach ausgekochten luftfreien Wasser gefüllt und in ein Wasserbad von Zimmertemperatur gebracht. Hierin blieben sie eine Stunde, um dann gewogen zu werden. Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse der Volumenbestimmungen zusammengestellt, eine Korrektion für herausragende Theile der Kapillarrohre war hier nicht erforderlich, da die Temperatur des Wasserbades mit derjenigen der Luft hinreichend übereinstimmte.

Temperatur des Wassers 18,01°.

Dilatometer	Gewicht des Dilatometers mit Wasser g	Gewicht des Dilatometers leer g	Gewicht der Wasserfüllung g	Volumen des Dilatometers bei 18,01° ccm	Volumen des Dilatometers bei 0° ccm
Nr. 1	75,9594	30,8297	45,1297	45,1903	45,1720
Nr. 2	80,2424	31,9616	48,2808	48,3456	48,3261
Nr. 3	79,0902	30,7208	48,3694	48,4343	48,4148
Nr. 4	75,9021	29,9602	45,9419	46,0035	45,9850

Diese, wie sämmtliche übrigen Wägungen, sind nach der Tarirmethode ausgeführt und auf den luftleeren Raum reducirt worden unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und Dichtigkeit der Luft und unter Annahme eines mittleren Feuchtigkeitsgehaltes [1]). Die Dichtigkeit des Wassers bei 18,01° ist nach P. Volkmann [2]) zu 0,99866 angenommen, diejenige bei 4° gleich Eins.

[1]) Hierfür wurden stets 3 mm von dem beobachteten und auf 0° reducirten Barometerstande abgezogen.

[2]) Landolt-Börnstein'sche physikalisch-chemische Tabellen, 1. Auflage, S. 31.

Die am Schluss meiner Untersuchungen ausgeführten Kontrolbestimmungen der Dilatometer Nr. 2 und 3 ergaben für ersteres bei 0° ein Volumen von 48,3266 ccm und für letzteres ein solches von 48,4132 ccm. Die Uebereinstimmung mit den ersten Auswägungen ist eine nahezu vollständige, und man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die Volumina der Dilatometer während der Untersuchung keine dauernden Aenderungen erlitten haben.

Zur Berechnung der vorstehend angegebenen Volumina, sowie auch zur Berechnung der Ausdehnungsversuche selbst habe ich für die Ausdehnung des Jenaer Normalglases den früher von Böttcher und mir angegebenen Werth[1]), nämlich $(220 + 0{,}2\,t)\ 10^{-7}$ zu Grunde gelegt. Nach neueren Untersuchungen[2]), welche Thiesen und Scheel an Stäben von 1 m Länge angestellt haben, unterliegen die Werthe dieser Formel allerdings einigen Zweifeln, da insbesondere der Koeffizient des vom Quadrate der Temperatur abhängigen Gliedes bei den genannten Untersuchungen bedeutend kleiner gefunden worden ist, als von mir angenommen wird. Allein einmal stimmt meine Formel recht befriedigend mit der von Pernet[3]) aus Versuchen, welche ich gelegentlich angestellt habe, abgeleiteten überein. Sodann haben aber einer mündlichen Mittheilung zufolge noch nicht publicirte Untersuchungen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission, welche mit einer Röhre aus derselben Glassorte ausgeführt sind, für das vom Quadrat der Temperatur abhängige Glied des Ausdehnungskoeffizienten einen Werth geliefert, der von demjenigen, den Thiesen und Scheel ermittelt haben, erheblich abweicht.

Ich hielt es unter diesen Umständen für gerathen, vorläufig noch bei meinem Werthe stehen zu bleiben, und

---

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde 10, S. 234. 1890.

[2]) Daselbst 12, S. 293. 1892. Thiesen und Scheel fanden für den linearen Ausdehnungskoëffizienten des Jenaer Glases XVIII folgenden Werth $(77{,}24 + 0{,}0349\ t)\ 10-7$.

[3]) Vergl. Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. Von K. Scheel. Inaugural-Dissertation. Berlin 1890. S. 28.

eine etwa nothwendig werdende Umrechnung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung erst dann vorzunehmen, wenn die Ausdehnungsformel des Jenaer Normalglases durch Uebereinstimmung der Versuchsergebnisse verschiedener Autoren vollkommen sicher gewährleistet ist [1]).

Es handelte sich nun noch darum, den Inhalt der Röhrenstücke von der Eintauchmarke *a* bis zur Ausflussstelle zu bestimmen, da diese Theile bei den Versuchen aus dem Temperaturbade herausragten. Zu diesem Zwecke wurde ein Quecksilberfaden in das Kapillarrohr gebracht, der diesen Röhrenabschnitt gerade ausfüllte. Aus dem Gewichte des Quecksilberfadens ergab sich dann das gesuchte Volumen. Dasselbe betrug bei 0° für

Dilatometer	in ccm
Nr. 1	0,129
Nr. 2	0,127
Nr. 3	0,134
Nr. 4	0,111

6. Die Füllung der Dilatometer mit den zu untersuchenden Substanzen und ihre Auswägungen bei verschiedenen Temperaturen.

Nach der Volumenbestimmung der Röhrenstücke wurden die Gefässe nochmals mit Wasser und Alkohol gereinigt, getrocknet und wieder gewogen, wobei sich gegen die erste Wägung geringe Gewichtsverluste ergaben. Durch das nochmalige Reinigen mit Wasser hatten sich geringe Mengen der Glassubstanz gelöst. Die Verluste betrugen zwischen 0,0006 und 0,0012 g. Obwohl bei den nachfolgenden Untersuchungen die Gefässe nicht mehr mit Wasser behandelt, sondern nur mit Alkohol ausgespült wurden, so hat doch

[1]) Hierzu kommt der Umstand, dass auch Benoît für den Ausdehnungskoeffizienten des Tonnelot'schen Glases (verre dur), welches bezüglich anderer thermischer Eigenschaften mit dem Jenaer Glase XVI^{III} völlige Analogie zeigt, einen Werth gefunden hat, der mit dem meinigen sehr nahe übereinstimmt. Er fand nämlich $(215{,}52 + 0{,}2410\ t)\ 10^{-7}$,

nach Abschluss jeder Versuchsreihe wieder eine Wägung derselben stattgefunden, worüber die Tabelle I Auskunft giebt. Von den mir zu Gebote stehenden Substanzen wurden folgende 8 Flüssigkeiten zur Untersuchung ausgewählt:

Methylbenzoat,	Metaxylol,
Aethylbenzoat,	Orthotoluidin,
Amylbenzoat,	Anilin und
Amylacetat,	Aethyloxalat.

Sämmtliche Substanzen sind aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und dienten bei den regelmässigen Thermometervergleichungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Herstellung konstanter Temperaturbäder. Die zu meinen Untersuchungen verwandten Proben waren frisch hergestellt und hinsichtlich ihrer Reinheit von Herrn Dr. A. Bannow geprüft worden, welcher die Güte hatte, mir darüber Namens seiner Firma Folgendes mitzutheilen. Die 4 zuerst angeführten Substanzen ergaben titrirt:

reines	Methylbenzoat	99,8 %
„	Aethylbenzoat	100,0 %
„	Amylbenzoat	99,8 %
„	Amylacetat	96,5 % [1])

In dem Metaxylol liessen sich durch verschiedene Reaktionen, wie Ueberführung in die Sulfosäure, Oxydation etc. fremde Substanzen nicht nachweisen. Das Orthotoluidin erwies sich mit ätherischer Oxalsäurelösung als völlig frei von Paratoluidin, enthielt aber wie das Anilin und Aethyloxalat eine geringe Menge, d. h. höchstens 0,5 % Feuchtigkeit.

Bis auf das Amylacetat waren hiernach die von mir untersuchten Substanzen von grosser Reinheit und sind nur mit einer geringen Menge Feuchtigkeit verunreinigt gewesen. Ich habe davon Abstand genommen, diese durch nochmalige Destillation der Flüssigkeiten über Trocken-

[1]) Nach einer von Herrn Dr. F. Förster ausgeführten Titration 96,9 %.

mittel zu entfernen, da bekanntlich vollkommen entwässerte Substanzen eine grosse Begierde haben, Wasser aufzunehmen, und alsdann zu befürchten gewesen wäre, dass während der Versuche eine Wasseraufnahme stattfand. Hierdurch würde die Homogenität meiner Resultate beeinträchtigt worden sein, was im Interesse der zu erreichenden grösseren Genauigkeit zu vermeiden war. Schon das blosse Umfüllen einer völlig getrockneten Substanz von einem Gefäss in ein anderes genügt, um sie wasserhaltig zu machen. So ist es z. B. ganz unmöglich, die neuerdings vielfach zur Messung sehr tiefer Temperaturen benutzten Toluolthermometer von hinreichender Beschaffenheit herzustellen, wenn man nicht die Vorsichtsmassregel beachtet, dass das über Natrium getrocknete Toluol direkt in die Thermometergefässe hineindestillirt wird. Verabsäumt man dies, so zeigen diese Art Thermometer bei Abkühlung in Temperaturen unter Null Grad Trübungen, welche von einer Ausscheidung von Wasser in flüssiger oder fester Form herrühren.

Das Amylacetat habe ich nicht weiter gereinigt, weil es in obiger Beschaffenheit zu Versuchen mit Hefnerlampen gedient hatte, und daher seine Dichte und Ausdehnung auch gerade für diesen Zustand ein gewisses Interesse bot.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden nun in 2 Gruppen getheilt, deren jede ich gesondert bestimmte; ausserdem wurde mit den 3 Benzoaten noch eine Kontroluntersuchung vorgenommen, indem ich die Dilatometer wechselte. Auf diese Weise sind 3 gesonderte Untersuchungsreihen ausgeführt worden, welche im Folgenden mit *A*, *B* und *C* bezeichnet werden sollen.

Um die Dilatometer zu füllen, wurde die zur Entfernung der absorbirten Luft mehrfach ausgekochte Flüssigkeit noch warm in eine Glasschale gefüllt, dann die Spitze der Kapillare in die Schale getaucht und das Dilatometer erwärmt. Beim Erkalten trat etwas Flüssigkeit in das Gefäss ein, die zum Sieden gebracht, die Luft aus demselben austrieb. Nach abermaligem Erkalten und Wiederholung der Operation füllte sich das Gefäss vollständig mit Flüssig-

keit bis auf eine kleine Blase, die durch nochmalige Erwärmung ausgetrieben werden konnte.

Die gefüllten Gefässe liess ich an der Luft erkalten, brachte sie dann in Eiswasser, worin sie etwa $^1/_2$ Stunde blieben, und bettete sie schliesslich in fein geschabtes Eis. Bei all' diesen Operationen wurde dafür gesorgt, dass die Mündung der Kapillarröhre stets unter dem Spiegel der Flüssigkeit in der Schale sich befand, so dass ein Eintreten von Luft vollständig ausgeschlossen war. Nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden wurden die Gefässe aus dem Eise herausgenommen; die Mündung des Kapillarrohres wurde alsdann rasch mit Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit und in die bereit gehaltenen kleinen Fläschchen geführt, um die bei zunehmender Temperatur austretende Flüssigkeitsmenge aufzufangen. Man hatte nun genügend Zeit, die Dilatometer vollends abzutrocknen, ohne Verlust von Flüssigkeit befürchten zu müssen. Nachdem die gefüllten Gefässe mit dem Fläschchen gewogen waren, wurden die ersteren in das auf Seite 23 beschriebene Wasserbad gebracht und das Gewicht ihrer Füllung bei 20° und bei 40° bestimmt. Die austretende Flüssigkeitsmenge wurde in dem untergesetzten Fläschchen aufgefangen, welches sowohl bei diesen Versuchen wie später in den Thermostaten zugleich als Stütze für die Dilatometergefässe diente. In den Thermostaten wurden dann unter Benutzung der oben aufgeführten Siedeflüssigkeiten nach und nach die Temperaturen 60, 78, 115, 124, 140, 161 und 199° erzeugt und jedesmal eine Auswägung der Füllung vorgenommen. Im Wasserbade konnten stets alle 4 Dilatometer gleichzeitig temperirt werden, während in den Thermostaten nur 2 Gefässe zur Zeit Platz hatten. Sobald die gefüllten Dilatometer in die Apparate gebracht waren, tropfte so lange aus dem Kapillarrohr die sich ausdehnende Flüssigkeit aus, bis das Gefäss und der eintauchende Theil des Kapillarrohres die Temperatur des Bades angenommen hatten. Bei höheren Temperaturen geschah dies schon nach 5 bis 10 Minuten, während in den

niederen Temperaturen eine längere Zeit erforderlich war, um Temperaturgleichheit zu erzielen.

Da der ganze Vorgang sehr bequem beobachtet werden konnte, so war man auch in der Lage, genau festzustellen, ob die Temperatur im Thermostaten konstant blieb oder nicht, und konnte event. durch eine Regulirung der Flamme nachhelfen. Sobald das Abtropfen [1]) der Flüssigkeit aufhörte, begann man mit den Thermometerablesungen, setzte diese noch weitere 15 bis 20 Minuten fort, verschloss dann die Mündung des Kapillarrohres mit der Kappe und nahm das Dilatometer aus dem Apparat heraus. Es wurde alsdann in den kleinen Dreifuss gestellt und nach völligem Erkalten gewogen. Die kleine Oeffnung in der Kappe gestattete, wie nochmals hervorgehoben werden mag, der Luft Zutritt zu dem Innern des Dilatometers, verhinderte aber freie Cirkulation derselben und dadurch ein stärkeres Verdunsten der Flüssigkeit. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde ein besonderer Versuch angestellt. Das mit Aethylbenzoat gefüllte Dilatometer Nr. 2 liess ich, nachdem es gewogen war, 13 Stunden an der Luft stehen und wog es zum zweiten Mal. Es wog

am 17. September 8 h Abends 51,5133 g,
„ 18. „ 9 h Morgens 51,5127 g.

Die Uebereinstimmung der Gewichte ist hinreichend, um den Schluss zu rechtfertigen, dass eine die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigende Verdunstung von Flüssigkeit nicht eingetreten war und deshalb auch nicht bei den übrigen Versuchen stattgehabt haben wird. Ungünstiger liegt es allerdings bei den Bestimmungen in Eis; hierbei musste die nach dem Herausnehmen des Dilatometers aus dem Eise aus dem ersteren austretende Flüssigkeit in den kleinen Fläschchen aufgefangen werden und blieb einige Minuten mit der

[1]) Das Kapillarrohr blieb stets vollständig gefüllt, da bei einem etwaigen Heruntergehen der Temperatur Flüssigkeit von dem an der Spitze des Kapillarrohres hängenden Tropfen in dieses wieder eingesogen wurde. Nach Beendigung des Versuchs wurde der anhängende Tropfen beseitigt.

freien Luft in Berührung. Um die Grösse der dabei auftretenden Verdunstung zu bestimmen, liess ich das mit dem sehr flüchtigen Amylacetat gefüllte Dilatometer Nr. 4 mit Fläschchen nach einer solchen Bestimmung, beide unverschlossen, 10 Minuten an der Luft stehen und fand, dass etwa 3 mg Flüssigkeit während dieser Zeit verdampft waren. Bei den Versuchen selbst haben die Apparate nie so lange freigestanden, da das Dilatometer sofort nach dem Auslaufen der Flüssigkeit mit der Kappe und das Fläschchen mit einem Korken [1]) verschlossen wurde, so dass auch der Einfluss dieser Fehlerquelle als äusserst gering angesehen werden darf.

7. Die Korrektion für den herausragenden Theil der Kapillare.

Eine andere Fehlerquelle bestand darin, dass nicht das ganze Kapillarrohr in das Temperaturbad eintauchte. Um die hieraus entstehende Unsicherheit möglichst einzuschränken, wurden die Dilatometer bei allen Versuchen bis zur Marke a eingetaucht, so dass das Volumen des herausragenden Theiles des Kapillarrohres genau bekannt war; die Temperatur dieses Theiles wurde durch ein am Kapillarrohr befestigtes Hülfsthermometer ermittelt, dessen Gefäss sich in der Mitte des herausragenden Rohres befand. Die Korrektion für den herausragenden Theil berechnete sich dann folgendermassen:

Bezeichnet v_0 das Volumen des herausragenden Theiles, d_0 die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 0^0, v_1 und v_2 bezw. d_1 und d_2 die entsprechenden Grössen bei der Temperatur des Bades (t_1) und bei derjenigen des herausragenden Theils (t_2), so ist die anzubringende Korrektion:

$$h = v_1 d_1 - v_2 d_2$$

[1]) Diese Vorsichtsmassregel wurde allerdings erst bei den Reihen *B* und *C* angewandt, weshalb bei der Reihe *A* die Bestimmungen in Eis etwas zu geringes Gewicht für die Füllungen ergeben haben dürften. Vor späterer Wiederbenutzung der Dilatometer zu anderen Versuchen sind die kleinen Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel versehen worden, was dem Verschliessen durch Korke vorzuziehen ist.

oder — wenn α den mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit und β denjenigen des Glases bedeuten:

$$h = v_0(1 + \beta t_1)\frac{d_0}{1 + \alpha t_1} - v_0(1 + \beta t_2)\frac{d_0}{1 + \alpha t_2}.$$

Umgeformt und unter Vernachlässigung der höheren Potenz von α ergiebt sich:

$$h = v_0 d_0(\alpha - \beta)\left\{\frac{t_2 - t_1}{1 + \alpha(t_1 + t_2)}\right\}.$$

Die Rechnung nach dieser Formel ist ziemlich bequem, da der erste Theil der Korrektion für jede Flüssigkeit und das zu derselben benutzte Dilatometer ein für allemal festgestellt werden konnte, und hinsichtlich des zweiten Theils die Einführung einer Annäherung statthaft war, indem für α im Nenner rund 0,001 gesetzt wurde. Zwar variirt der Werth für α für die untersuchten Flüssigkeiten zwischen 0,00090 und 0,00125; allein die Ungenauigkeiten, welche durch Einführung des angenäherten Werthes entstehen, überschreiten 0,3 mg nicht und verbleiben in den meisten Fällen unter 0,1 mg. Die Korrektion selbst schwankt von etwa 1 mg bei 40°, wo sie am geringsten ist, bis zu 16 mg bei 200°, wo sie den grössten Betrag erreicht. Nach einer ungefähren Schätzung darf angenommen werden, dass es bei den vorliegenden Versuchen gelungen ist, die Grösse dieser Korrektion bis auf 5 oder 10% sicher zu bestimmen, und dass die übrig bleibende Unsicherheit des Einflusses dieser Fehlerquelle daher kaum noch in Betracht kommt.

III. Ergebnisse der Versuche.

8. Die Zusammenstellung der Versuchsdaten.

Die in der vorstehend beschriebenen Weise ermittelten Ergebnisse der Versuche sind in den nachfolgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Tabelle I giebt eine Uebersicht über die benutzten Apparate, deren Gewichte und Volumina, während Tabelle II alle für die Berechnung in Betracht kommenden Details der einzelnen Versuche enthält. In der ersten Tabelle bedeutet d_0 die Dichte der Flüssigkeit bei 0^0, — bezogen auf Wasser von 4^0 als Einheit —, wie sie sich aus den Versuchen in Eis ergeben hat, V_0 das Volumen des benutzten Dilatometers, G sein Gewicht und H dasjenige des zugehörigen Hülfsfläschchens. Ferner ist hierin noch unter der Ueberschrift $v_0 d_0(\alpha - \beta)$ der erste Theil der Korrektion für das aus dem Bade herausragende Stück der Kapillare angegeben (vergl. hierzu Nr. 7 des vorigen Abschnitts).

Tabelle I.

Substanz	d_0	Nummer des benutzten Dilatometers	V_0 ccm	G g	H g	$v_0 d_0(\alpha-\beta)$ mg
Reihe A.						
1. Methylbenzoat	1,10792	1	45,1720	30,8180	5,7481	0,133
2. Aethylbenzoat	1,06594	2	48,3261	31,9496	5,9976	0,128
3. Amylbenzoat	1,00659	3	48,4148	30,7097	6,2987	0,119
4. Amylacetat	0,88958	4	45,9850	29,9489	5,4510	0.121
Reihe B.						
5. Metaxylol	0,88181	1	45,1720	30,8177	5,9087	0,112
6. Orthotoluidin	1,01524	2	48,3261	31,9498	6,1489	0,107
7. Aethyloxalat	1,10137	3	48,4148	30,7101	6,4365	0,160
8. Anilin	1,03894	4	45,9850	29,9488	5,6086	0,096
Reihe C.						
9. Methylbenzoat	1,10802	2	48,3261	31,9500	6,1488	0,131
10. Aethylbenzoat	1,06592	3	48,4148	30,7098	6,4360	0,135
11. Amylbenzoat	1,00656	4	45,9850	29,9488	5,6083	0,099

Nach jeder Reihe fand eine Neubestimmung der Gewichte der Dilatometer, der Fläschchen und aller sonst benutzten Stücke statt. Hierbei stellte sich heraus, dass nach der Reihe A die Dreifüsse ihr Gewicht um 1 bis 3 mg geändert hatten, was wohl darauf zurückzuführen war, dass das Futter des Dreifussringes seinen Feuchtigkeitsgehalt geändert hatte. In Folge dieser Wahrnehmung wurden bei den beiden anderen Reihen die Dilatometer nicht mehr mit den Dreifüssen zusammen gewogen, sondern in einer an der Wagschale angebrachten Schlinge von Platindraht. Ferner wurden, — wie oben schon erwähnt —, bei den Versuchen der Reihe A in Eis die Hülfsfläschchen ohne Versuchskorke benutzt. Aus diesen beiden Gründen sind die Werthe der Reihe A mit geringen Unsicherheiten behaftet und deshalb auch in der folgenden Tabelle II schliesslich auf ganze Milligramme abgerundet, während bei den übrigen Reihen noch die zehntel berücksichtigt worden sind.

Tabelle II.

(Siehe S. 38 bis 43.)

Reihe A.

1. Methylbenzoat.

Nr. des Versuchs	Nr. der benutzten Thermometer oben	unten	Korrigirte Ablesung der Thermometer oben	unten	Mittel t	λ	Gewicht des gefüllten Dilatometers in Luft a	Reduktion auf den luftleeren Raum b	Reducirtes Gewicht des gefüllten Dilatometers a + b	Reducirtes Gewicht der Füllung c	Temperatur des herausragenden Theils	Korrektion für den herausragenden Theil h	Korrigirtes Gewicht der Füllung P_t c + h	Beobachtung — Rechnung
					C		g	g	g	g		g	g	g
1	in Eis				0,00°	0,001221	86,5618	0,0489	86,6107	50,0446	17,0°	+ 0,0023	50,047	
2	desgl.				0,00	1227	86,5659	491	86,6150	50,0489	16,5	+ 0022	50,051	—0,0022
3	246 und 278		19,889°	19,887°	19,89	1220	79,9823	480	80,0303	49,2123	20,0	0000	49,212	+ 0030
4	246 „ 278		40,872	40,866	40,87	1220	79,0961	471	79,1432	48,3252	29,5	— 0014	48,324	+ 0016
5	270 „ 246		60,840	(60,788)	60,84	1223	78,2519	465	78,2984	47,4804	28,9	— 0039	47,476	+ 0001
6	296 „ 297		78,540	78,541	78,54	1219	77,4962	457	77,5419	46,7239	30,0	— 0058	46,718	— 0021
7	i.Wasserdampf				100,18	1212	76,5654	444	76,6198	45,7918	34,1	— 0078	45,784	— 0012
8	254 und 257		115,422	115,415	115,42	1212	75,8957	436	75,9393	45,1213	39,0	— 0088	45,112	— 0046
9	254 „ 257		123,987	123,992	123,99	1214	75,5205	434	75,5636	44,7456	44,7	— 0091	44,736	— 0002
10	253 „ 255		140,148	140,143	140,15	1214	74,8061	427	74,8488	44,0308	40,3	— 0113	44,019	+ 0098
11	257 „ 254		162,492	(162,831)	162,49	1214	73,7624	417	73,8041	42,9861	59,0	— 0113	42,975	— 0041

2. Aethylbenzoat.

					C		g	g	g	g		g	g	g
12	in Eis				0,00°	0,001221	89,4083	0,0522	89,4605	51,5133	17,0°	+ 0,0021	51,515	
13	desgl.				0,00	1227	89,4025	524	89,4549	51,5077	16,5	+ 0021	51,510	—0,0013
14	246 und 278		19,889°	19,887°	19,89	1220	82,5445	517	82,5962	50,6466	20,0	0000	50,647	+ 0021
15	246 „ 278		40,872	40,866	40,87	1220	81,6244	507	81,6751	49,7255	29,5	— 0014	49,724	+ 0011
16	270 „ 246		61,023	(60,986)	61,02	1223	80,7315	498	80,7813	48,8317	28,9	— 0037	48,828	— 0031
17	296 „ 297		78,540	78,541	78,54	1219	79,9560	490	80,0050	48,0554	30,0	— 0056	48,050	+ 0002
18	i.Wasserdampf				100,18	1212	78,9875	476	79,0351	47,0855	34,1	— 0075	47,078	+ 0021
19	254 und 257		115,422	115,415	115,42	1212	78,2906	469	78,3375	46,3879	39,0	— 0085	46,379	— 0045
20	254 „ 257		124,290	124,311	124,30	1214	77,8909	464	77,9373	45,9877	44,7	— 0087	45,979	+ 0019
21	253 „ 255		140,148	140,143	140,15	1214	77,1640	457	77,2097	45,2601	40,3	— 0108	45,249	+ 0026
22	257 „ 254		159,542	(159,886)	159,54	1217	76,2572	447	76,3019	44,3523	59,0	— 0108	44,341	— 0014

3. Amylbenzoat.

Nr. des Versuchs	Nr. der benutzten Thermometer oben	Nr. der benutzten Thermometer unten	Korrigirte Ablesung der Thermometer oben	Korrigirte Ablesung der Thermometer unten	Mittel t	λ	Gewicht des gefüllten Dilatometers in Luft a	Reduktion auf den luftleeren Raum b	Reducirtes Gewicht des gefüllten Dilatometers a + b	Reducirtes Gewicht der Füllung c	Temperatur des herausragenden Theils	Korrektion für den herausragenden Theil h	Korrigirtes Gewicht der Füllung P_t c + h	Beobachtung — Rechnung
					C		g		g	g		g	g	g
23	in Eis				0,00°	0,001221	85,6830	0,0531	85,7361	48,7277	17,0°	+ 0,0020	48,730	
24	desgl.				0,00	1221	84,8437[1]	0531	84,8968	48,7361	16,5	+ 0019	48,738	- 0,0022
25	246 und 278		19,889°	19,887°	19 89	1220	78,6308	0521	78,6829	47,9732	20,0	0000	47,973	+ 0075
26	246 „ 278		40,872	40,866	40,87	1220	77,8040	0511	77,8549	47,1452	29,5	- 0013	47.144	- 0034
27	270 „ 246		61,033	60,990	61,03	1223	77,0112	0504	77,0617	46.3520	28 9	- 0035	46,349	— 0062
28	296 „ 297		78,496	78 495	78,50	1219	76,3253	0495	76,3746	45 6649	30,0	- 0052	45,660	— 0033
29	i. Wasserdampf				100,17	1214	75,4679	0484	75,5163	44,8066	34.1	0069	44,800	+ 0029
30	254 und 257		114,886	114.878	114,88	1212	74,8813	0477	74.9291	44 2194	39,0	— 0079	44,211	+ 0075
31	254 „ 257		124,075	124,073	124,07	1214	74,5146	0474	74,5620	43.8523	44,7	— 0081	43,844	+ 0139
32	253 „ 255		139,805	139,789	139.80	1214	73,8412	0466	73,8878	43,1781	40,3	— 0101	43.168	— 0184
33	259 „ 257		198,520	199.230	198,52	1217	71,4078	0441	71,4517	40,7420	39,1	- 0155	40,726	+ 0016

[1] Es wurde das Hülfsfläschchen Nr. 4 benutzt, welches 0.8477 g weniger wog, als Fläschchen Nr. 3.

4. Amylacetat.

					C		g		g	g		g	g	g
34	in Eis				0,00°	0.001221	76,2572	0,0515	76,3087	40,9088	17,0°	+ 0.0021	40,911	
35	desgl.				0,00	1220	76,2513	0515	76,3028	40,9029	16,5	+ 0020	40,905	—0.0029
36	246 und 278		19,889°	19,887°	19,89	1220	69 9633	0504	70,0137	40,0648	20,0	0000	40,065	+ 0081
37	246 „ 278		40,872	40,866	40,87	1220	69,0337	0492	69,0829	39,1340	29,5	— 0013	39,133	— 0056
38	270 „ 246		61,081	61,032	61,08	1223	68,1375	0482	68,1857	38,2368	28,9	— 0036	38,233	— 0028
39	296 „ 297		78,496	78,495	78,50	1219	67,3506	0471	67,3977	37,4488	30,0	— 0053	37,444	+ 0021
40	i. Wasserdampf				100,17	1214	66,3426	0456	66,3882	36,4393	34,1	0071	36,432	
41	desgl.				100,10	1220	66,3516	0458	66,3974	36,4485	34,1	— 0071	36,441	+ 0033
42	254 und 257		114,886	114,878	114 88	1212	65,6419	0447	65,6866	35,7377	39,0	— 0081	35,730	— 0021

Reihe B.

5. Metaxylol.

Nr. des Versuchs	Nr. der benutzten Thermometer oben	Nr. der benutzten Thermometer unten	Korrigirte Ablesung der Thermometer oben	Korrigirte Ablesung der Thermometer unten	Mittel t	λ	Gewicht des gefüllten Dilatometers in Luft a	Reduktion auf den luftleeren Raum b	Reducirtes Gewicht des gefüllten Dilatometers a + b	Reducirtes Gewicht der Füllung c	Temperatur des herausragenden Theils	Korrektion für den herausragenden Theil h	Korrigirtes Gewicht der Füllung P_t c + h	Beobachtung — Rechnung
					C		g	g	g	g		g	g	g
43	in Eis				0,00°	0,001219	76,5147	0,0501	76,5648	39,8384	16,0°	+ 0,0018	39,8402	— 0,0001
44	278 und 246		21,122°	21,118°	21,12	1218	69,8123	0495	69,8618	39,0441	20,0	0000	39,0441	0009
45	278 „ 246		39,691	39,686	39,69	1218	69,1103	0487	69,1590	38,3413	28,0	— 0012	38,3401	+ 0011
46	270 „ 246		60,823	60,792	60,82	1222	68,2971	0477	68,3448	37,5271	29,0	— 0033	37,5238	+ 0003
47	296 „ 125		78,624	78,627	78,63	1216	67,5985	0464	67,6449	36,8272	32,0	— 0047	36,8225	+ 0001
48	i. Wasserdampf				100,27	1216	66,7266	0454	66,7720	35,9543	34,0	— 0065	35,9478	— 0016
49	253 und 254		115,295	115,277	115,29	1216	66,1079	0441	66,1520	35,3343	39,8	— 0073	35,3270	+ 0002
50	253 „ 254		124,444	124,356	124,40	1217	65,7245	0439	65,7684	34,9507	44,1	— 0077	34,9430	+ 0012
51	253 „ 254		140,915	140,834	140,87	1217	65,0130	0431	65,0561	34,2384	47,8	— 0088	34,2296	— 0004

6. Orthotoluidin.

					C		g	g	g	g		g	g	g
52	in Eis				0,00°	0,001219	87,1090	0,0529	87,1619	49,0632	16,0°	+ 0,0017	49,0649	— 0,0027
53	278 und 246		21,122°	21,118°	21,12	1218	80,1447	0521	80,1968	48,2470	20,0	0000	48,2470	+ 0066
54	278 „ 246		39,691	39,686	39,69	1218	79,4104	0512	79,4616	47,5118	28,0	— 0012	47,5106	— 0026
55	270 „ 246		60,800	60,733	60,80	1222	78,5849	0503	78,6352	46,6854	29,0	0031	46,6823	— 0021
56	296 „ 125		78,624	78,627	78,63	1216	77,8845	0491	77,9336	45,9838	32,0	— 0045	45,9793	— 0013
57	i. Wasserdampf				100,27	1216	77,0265	0484	77,0749	45,1251	34,0	— 0063	45,1188	+ 0001
58	253 und 254		115,295	115,277	115,29	1216	76,4253	0476	76,4729	44,5231	39,8	0070	44,5161	+ 0021
59	253 „ 254		124,444	124,356	124,40	1217	76,0555	0472	76,1027	44,1529	44,1	— 0074	44,1455	— 0012
60	253 „ 254		140,915	140,834	140,87	1217	75,3792	0464	75,4256	43,4758	47,8	— 0084	43,4674	— 0017

7. Aethyloxalat.

Nr. des Versuchs	Nr. der benutzten Thermometer oben	Nr. der benutzten Thermometer unten	Korrigirte Ablesung der Thermometer oben	Korrigirte Ablesung der Thermometer unten	Mittel t	λ	Gewicht des gefüllten Dilatometers in Luft a	Reduktion auf den luftleeren Raum b	Reducirtes Gewicht des gefüllten Dilatometers a + b	Reducirtes Gewicht der Füllung c	Temperatur des herausragenden Theils	Korrektion für den herausragenden Theil h	Korrigirtes Gewicht der Füllung Pt c + h	Beobachtung — Rechnung
					C°		g	g	g	g		g	g	g
61	in Eis				0,00°	0,001219	90,4662	0,0517	90,5179	53,3713	16,0°	+ 0,0025	53,3738	—0,0006
62	278 und 246		21,122°	21,118°	21,12	1218	82,8622	0516	82,9138	52,2037	20,0	0000	52,2037	— 0001
63	278 „ 246		39,691	39,686	39,69	1218	81,8360	0506	81,8866	51,1765	28,0	— 0018	51,1747	+ 0031
64	270 „ 246		60,820	(60,777)	60,82	1222	80,6540	0495	80,7035	49,9934	29,0	— 0047	49,9887	— 0010
65	296 „ 125		78,658	78,662	78,66	1216	79,6486	0480	79,6966	48,9865	32,0	— 0067	48,9798	— 0025
66	i.Wasserdampf				100,26	1216	78,4188	0467	78,4655	47,7554	34,0	— 0094	47,7460	— 0008
67	253 und 254		115,319	115,256	115,29	1216	77,5483	0457	77,5940	46,8839	39,8	— 0105	46,8734	— 0011
68	253 „ 254		124,812	124,781	124,80	1217	76,9977	0454	77,0431	46,3330	44,1	— 0110	46,3220	+ 0059
69	253 „ 254		140,911	140,858	140,88	1217	76,0351	0444	76,0795	45,3694	47,8	— 0125	45,3569	— 0027

8. Anilin.

					C°		g	g	g	g		g	g	g
70	in Eis				0,00°	0,001219	83,2837	0,0506	83,3343	47,7769	16,0°	+ 0,0015	47,7784	—0,0031
71	278 und 246		21,122°	21,118°	21,12	1218	76,8742	0497	76,9239	46,9751	20,0	0000	46,9751	+ 0060
72	278 „ 246		39,691	39,686	39,69	1218	76,1512	0490	76,2002	46,2514	28,0	— 0011	46,2503	+ 0016
73	270 „ 246		60,822	(60,793)	60,82	1222	75,3187	0476	75,3663	45,4175	29,0	— 0028	45,4147	— 0063
74	296 „ 125		78,658	78,662	78,66	1216	74,6194	0464	74,6658	44,7170	32,0	— 0040	44,7130	— 0023
75	i.Wasserdampf				100,26	1216	73,7632	0456	73,8088	43,8600	34,0	— 0056	43,8544	+ 0027
76	253 und 254		115,319	115,256	115,29	1216	73,1577	0449	73,2026	43,2538	39,8	— 0063	43,2475	+ 0030
77	253 „ 254		124,812	124,781	124,80	1217	72,7686	0445	72,8131	42,8643	44,1	— 0066	42,8577	+ 0001
78	253 „ 254		140,911	140,858	140,88	1217	72,1086	0439	72,1525	42,2037	47,8	— 0075	42,1962	— 0018

Reihe C.

9. Methylbenzoat.

Nr. des Versuchs	Nr. der benutzten Thermometer oben	Nr. der benutzten Thermometer unten	Korrigirte Ablesung der Thermometer oben	Korrigirte Ablesung der Thermometer unten	Mittel t	λ	Gewicht des gefüllten Dilatometers in Luft a	Reduktion auf den luftleeren Raum b	Reducirtes Gewicht des gefüllten Dilatometers a + b	Reducirtes Gewicht der Füllung c	Temperatur des herausragenden Theils	Korrektion für den herausragenden Theil h	Korrigirtes Gewicht der Füllung i	Beobachtung Rechnung
					C		g	g	g	g		g	g	g
79	in Eis				0,00°	0,001195	91,5919	0,0511	91,6430	53,5442	15,7°	- 0,0021	53,5463	+0,0011
80	246 und 296		21,845°	21,857°	21,85	1181	84,4599	0493	84,5092	52,5592	20,0	0000	52,5592	- 0060
81	246 „ 296		40,910	40,923	40,92	1181	83,6165	0486	83,6651	51,7151	29,0	- 0014	51,7137	+ 0098
82	270 „ 244		60,418	60,444	60,43	1184	82,7165	0480	82,7645	50,8145	27,9	- 0039	50,8106	- 0055
83	296 „ 270		77,769	77,774	77,77	1186	81,9274	0472	81,9746	50,0246	33,1	- 0050	50,0196	- 0013
84	i. Wasserdampf				99,55	1186	80,9261	0464	80,9725	49,0225	33,8	- 0073	49,0152	+ 0020
85	253 und 254		115,091	115,101	115,10	1186	80,2013	0458	80,2471	48,2971	37,2	- 0088	48,2883	+ 0010
86	254 „ 253		122,937	122,984	122,96	1186	80,1321	0454	80,1775	47,9259	43,3	- 0088	47,9171	0011
87	in Eis				0,00	1198	91,8936	0512	91,9448	53,5444	16,0	- 0021	53,5465	+ 0013

Nach Versuch Nr. 85 zerbrach die Kappe des Dilatometers Nr. 2, an deren Stelle bei den Versuchen Nr. 86 und 87 Kappe Nr. 1 benutzt wurde; G betrug dann 35,2516 g.

10. Aethylbenzoat.

Nr. des Versuchs	Nr. der benutzten Thermometer oben	Nr. der benutzten Thermometer unten	Korrigirte Ablesung der Thermometer oben	Korrigirte Ablesung der Thermometer unten	Mittel t	λ	Gewicht des gefüllten Dilatometers in Luft a	Reduktion auf den luftleeren Raum b	Reducirtes Gewicht des gefüllten Dilatometers a + b	Reducirtes Gewicht der Füllung c	Temperatur des herausragenden Theils	Korrektion für den herausragenden Theil h	Korrigirtes Gewicht der Füllung P$_t$ c + h	Beobachtung — Rechnung
					C		g		g	g		g	g	
88	in Eis				0,00°	0,001195	88,6988	0,0515	88,7503	51,6045	15,7°	+ 0,0021	51,6066	+ 0,0016
89	246 und 296		21,845°	21,857°	21,85	1181	81,3064	0501	81,3565	50,6467	20,0	0000	50,6467	— 0059
90	246 „ 296		40,910	40,923	40,92	1181	80,4866	0493	80,5359	49,8261	29,0	- 0015	49,8246	+ 0092
91	270 „ 244		60,418	60,444	60,43	1185	79,6135	0484	79,9619	48,9521	27,9	0040	48,9481	+ 0044
92	296 „ 270		77,768	77,769	77,77	1186	78,8450	0476	78,8926	48,1828	33,1	- 0052	48,1776	— 0017
93	i. Wasserdampf				99,55	1186	77,8718	0467	77,9185	47,2087	33,8	- 0076	47,2011	— 0015
94	253 und 254		115,091	115,101	115,10	1186	77,1675	0460	77,2135	46,5037	37,2	— 0091	46,4946	+ 0011
95	254 „ 253		123,409	123,473	123,44	1186	76,7847	0456	76,8303	46,1205	43,3	— 0091	46,1114	— 0010
96	in Eis				0,00	1198	88,6982	0515	88,7497	51,6036	16,0	+ 0021	51,6057	+ 0007

11. Amylbenzoat.

					C		g	g	g	g		g	g	g Luftblase i. Kapillarr.
97	in Eis				0,00°	0,001195	81,7781	0,0489	81,8270	46,2699	15,7°	+ 0,0016	46,2715	
98	246 und 296		21,845°	21,857°	21,85	1181	75,3737	0477	75,4214	45,4726	20,0	0000	45,4726	—0,0055
99	246 „ 296		40,910	40,923	40,92	1181	74,6824	0469	74,7293	44,7805	29,0	0011	44,7794	+ 0082
100	270 „ 244		60,405	60,393	60,40	1186	73,9484	0462	73,9946	44,0458	26,9	0030	44,0428	- 0031
101	296 „ 270		77,777	77,771	77,77	1186	73,3008	0455	73,3463	43,3975	33,4	0038	43,3937	— 0022
102	i. Wasserdampf				99,55	1186	72,4862	0446	72,5308	42,5820	38,3	0056	42,5764	+ 0014
103	253 und 254		114,970	114,981	114,98	1186	71,9019	0441	71,9460	41,9972	37,6	— 0067	41,9905	+ 0013
104	254 „ 253		123,527	123,591	123,56	1186	71,5724	0437	71,6161	41,6673	46,8	- 0067	41,6606	— 0011
105	in Eis				0,00	1198	81,7929	0494	81,8423	46,2851	16,0	+ 0016	46,2867	+ 0012

Die Bedeutung der einzelnen Spalten der vorstehenden Tabelle ist durch Ueberschriften erläutert, und nur die mit λ bezeichnete Spalte bedarf noch einer näheren Erklärung. Die Werthe von λ stellen die Dichtigkeit der trocknen Luft dar, bezogen auf Wasser von 4°, für den beobachteten Barometerstand und die vorhandene Lufttemperatur. Sie dienten zur Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum, die in der üblichen Weise nach der Formel:

$$b = m\lambda\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta}\right)$$

ausgeführt worden ist. Hierin ist m das Gewicht der zu wägenden Substanz, δ_1 deren angenäherte Dichte bei der Wägungstemperatur und δ diejenige der Gewichtsstücke.

Der Werth für λ schwankte während der Versuche von 0,001186 bis 0,001226, also etwa $^1/_{60}$ um den Mittelwerth 0,0012. Da die Reduktion auf den luftleeren Raum für die Dilatometer durchschnittlich + 0,0105 g, für die Hülfsfläschchen + 0,0020 g und für die bei den Reihen *B* und *C* benutzten Verschlusskorke nur + 0,0007 g betrug, so kamen für diese Gegenstände die Schwankungen des Luftgewichtes nicht in Betracht, indem deren Vernachlässigung Fehler von höchstens 0,0001 bis 0,0002 g verursachen konnte. Es durften deshalb hier direkt die in Luft gefundenen Gewichte in die Rechnung eingeführt werden, und es bedeuten demnach auch in der Tabelle I *G* und *H* die nicht auf den luftleeren Raum reduzirten Gewichte der Dilatometer bezw. der Hülfsfläschchen.

Für die Füllungen dagegen beliefen sich die Reduktionen auf 0,04 bis 0,05 g, so dass sie für jede einzelne Wägung unter Berücksichtigung des jeweiligen Werthes für λ berechnet werden mussten. Die entsprechenden Zahlen sind in der Tabelle II unter *b* angegeben.

Schliesslich waren die reducirten Gewichte der Füllungen noch nach der in Nr. 7 abgeleiteten Formel wegen des herausragenden Theiles der Kapillare zu korrigiren, dessen mittlere Temperatur ebenfalls in obiger Zusammenstellung verzeichnet steht.

Hinsichtlich der Temperaturmessungen in den Thermostaten ist noch Folgendes zu bemerken:

Die Ablesungen der jeweilig benutzten beiden Thermometer stimmen in der Regel sehr gut, bis auf wenige tausendstel Grad überein; nur in einigen Fällen, so besonders beim Chloroform und Terpentin, sind grössere Abweichungen vorhanden. Wegen der spezifischen Schwere der Dämpfe des Chloroforms gelang es nicht immer, den verhältnissmässig hohen Apparat in seiner ganzen Ausdehnung auf gleiche Temperatur zu bringen. Das Terpentin geht bei längerem Sieden Polymerisationen ein, so dass auch hier die Temperatur ungleichmässig wird. Bei einer anderen Bestimmung (Versuch Nr. 33) war die verwandte Siedeflüssigkeit (Methylbenzoat) nicht hinreichend rein, um konstante Temperatur zu liefern. Es wurde deshalb in diesen Fällen nur diejenige Temperatur als massgebend für das Dilatometer angesehen, welche an dem Thermometer abgelesen worden war, dessen Gefäss mit dem Dilatometer in gleicher Höhe sich befand. Eine andere Anordnung der Thermometer, etwa so, dass die Gefässe beider Instrumente mit dem Dilatometer in gleicher Höhe waren, liess sich nicht erreichen, da die Dimensionen der Instrumente dazu nicht passten. Die bei der Mittelbildung nicht berücksichtigten Temperaturablesungen sind in obiger Tabelle mit Klammern versehen worden.

Es handelte sich nun darum, die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtungen, wie sie in den mit t und P_t überschriebenen Spalten enthalten sind, auszugleichen, das heisst P_t als Potenzreihe von t oder auch bequemer von $\tau = \frac{t}{100}$, also in der Form:

$$P_t = a + b\tau + c\tau^2 + d\tau^3,$$

darzustellen. Für die Bestimmung von a, b, c und d ist die Methode der kleinsten Quadrate angewandt worden. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in der nachfolgenden Tabelle III zusammengestellt. Sie enthält ausserdem die Quadratsummen der übrig bleibenden Fehler, wie sie sich

durch die Elimination aus den Normalgleichungen ergeben (ll_3) und wie sie durch Substitution in die Bedingungsgleichungen erhalten werden (Svv). Eine Vergleichung beider Quadratsummen gewährt eine Kontrole für die Richtigkeit der Rechnung. In der letzten Spalte sind dann noch die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Bestimmung angegeben.

Tabelle III.

Substanz	$P_t = a + b\tau + c\tau^2 + d\tau^3$				ll_3	Svv	$w.F.$
	a	b	100 c	100 d	g	g	mg
Reihe A.							
1. Methylbenzoat	50,0512	— 4,2450	+ 7,123	— 8,449	0,151	0,156	± 3,4
2. Aethylbenzoat	51,5143	— 4,3609	— 4,440	— 2,505	0,050	0,054	± 3,0
3. Amylbenzoat	48,7362	— 3,8640	— 4,980	— 1,849	0,723	0,721	± 7,3
4. Amylacetat	40,9109	— 4,2570	—18,167	— 3,232	0,132	0,133	± 4,5
Reihe B.							
5. Metaxylol	39,8401	— 3,7528	— 3,867	— 8,833	0,012	0,006	± 0,8
6. Orthotoluidin	49,0677	— 3,9223	+ 3,533	— 5,127	0,072	0,073	± 2,5
7. Aethyloxalat	53,3744	— 5,5419	+ 1,207	— 8,274	0,059	0,061	± 2,3
8. Anilin	47,7815	— 3,8296	— 7,682	— 1,282	0,110	0,113	± 3,2
Reihe C.							
9. Methylbenzoat	53,5452	— 4,4682	— 7,092	— 1,366	0,170	0,172	± 4,4
10. Aethylbenzoat	51,6050	— 4,3431	— 6,754	— 1,515	0,149	0,148	± 4,0
11. Amylbenzoat	46,2855	— 3,6908	— 1,557	— 2,109	0,119	0,118	± 3,6

Die Abweichungen der beobachteten von den nach den vorstehenden Formeln berechneten Werthen sind bereits in die Tabelle II unter der Ueberschrift „Beobachtung—Rechnung“ aufgenommen; sie mögen aber der besseren Uebersicht wegen hier nochmals zusammengestellt werden:

Uebrig bleibende Fehler in Milligrammen.

t (angenähert) Grad	Reihe A				Reihe B				Reihe C		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	−2,2	−1,3	− 2,2	−2,4	+0,1	−2,7	−0,6	−3,1	+1,2	+1,2	+1,2
20	+3,0	+2,1	+ 7,5	+8,1	−0,9	+6,6	−1,1	+6,0	−6,0	−5,9	−5,5
41	+1,6	+1,1	− 3,4	−5,6	+1,1	−2,6	+3,1	+1,6	+9,8	+9,2	+8,2
61	+0,1	−3,1	− 6,2	−2,8	+0,3	−2,1	−1,0	−6,3	−5,5	−4,4	−3,1
79	−2,1	+0,2	− 3,3	+2,1	+0,1	−1,3	−2,5	−2,3	−1,3	−1,7	−2,2
100	−1,2	+2,1	+ 2,9	+3,3	−1,6	+0,1	−0,8	+2,7	+2,0	+1,5	+1,4
115	−4,6	−4,5	+ 7,5	−2,1	+0,2	+2,1	−1,1	+3,0	+1,0	+1,1	+1,3
124	−0,2	+1,9	+13,9		+1,2	+1,2	+5,0	+0,1	−1,1	−1,0	−1,0
140	+9,8	+2,6	−18,4		−0,4	−1,7	−2,7	−1,8			
161	−4,1	−1,4									
199			+ 1,6								

Ein Blick auf die Tafel lehrt, dass die Beobachtungen durch vorstehende Gleichungen recht vollkommen dargestellt werden, und die Einführung eines von der vierten Potenz von τ abhängigen Gliedes eine weitere Verbesserung nicht würde herbeiführen können. Ein systematischer Gang der Abweichungen ist nirgend erkennbar, wohl aber liegen die für gleiche Temperaturen innerhalb derselben Reihe gefundenen Abweichungen vorwiegend in derselben Richtung, was besonders deutlich bei der Reihe *C* hervortritt. Dieser Umstand lässt darauf schliessen, das bei einzelnen Versuchsreihen für alle Flüssigkeiten gemeinschaftlich geringfügige Fehlerquellen vorhanden gewesen sind, die bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne gewirkt haben. Ueber ihre Ursachen kann Näheres nicht angegeben werden, sie können beispielsweise bei den Bestimmungen in Eis und im Wasserbade in der Hygroskopizität des Glases begründet liegen, zum Theil auch auf Unsicherheiten in der Bestimmung der mittleren Temperatur für das herausragende Stück des Kapillarrohrs zurückzuführen sein.

Der wahrscheinliche Fehler eines Versuchs schwankt von 0,75 bis 7,3 mg und beträgt im Mittel 3,5 mg. Diesem mittleren Betrage entspricht eine durchschnittliche Unsicherheit in der Temperaturbestimmung von etwa $0{,}1^0$, eine relative Genauigkeit, wie sie bisher bei derartigen Unter-

suchungen innerhalb so weiter Temperaturintervalle wohl kaum erreicht sein dürfte.

9. Die Ableitung der Ausdehnungsformel nebst einem Beispiel der Berechnung.

Nach dem von Regnault, Wüllner, Warburg[1]) u. A. angegebenen Verfahren ergiebt sich der mittlere Ausdehnungskoëffizient einer Flüssigkeit aus den Füllungen eines Gewichtsdilatometers bei verschiedenen Temperaturen auf folgende Weise:

Es sei V_0 das Volumen des Dilatometers und der Flüssigkeit bei 0^0, β_t der mittlere Ausdehnungskoëffizient des Glases, α_t derjenige der Flüssigkeit zwischen 0 und t^0, ferner P_0 das Gewicht der bei t^0 im Dilatometer zurückbleibenden Flüssigkeit. Dann ist das Volumen des Dilatometers bei t^0

$$V_0 \ (1 + \beta_t t)$$

und dasjenige der Flüssigkeit bei derselben Temperatur

$$V_0 \ (1 + \alpha_t t).$$

Die beiden Volumina verhalten sich wie ihre Gewichte, folglich besteht die Beziehung:

$$V_0 \ (1 + \beta_t t) : V_0 \ (1 + \alpha_t t) = P_t : P_0.$$

Hieraus ergiebt sich für den Ausdehnungskoëffizienten der Flüssigkeit:

$$\alpha_t = \frac{1}{P_t}\left(\frac{P_0 - P_t}{t} + P_0 \ \beta_t\right)$$

oder in einer für die weitere Berechnung zweckmässigeren Form:

$$\alpha_t = \frac{1}{t}\left(\frac{P_0}{P_t} - 1\right) + \beta_t \frac{P_0}{P_t} \cdot \cdot \cdot \cdot \text{I}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung sind sämmtliche Glieder bekannt, P_0 und P_t sind durch Wägung bestimmt, und für β_t gilt der auf Seite 28 angegebene Werth, so dass sich also α_t als Potenzreihe von t darstellen lässt. Dies

---

[1]) Regnault, Relation des expériences Bd. 1, S. 199. — Wüllner Lehrbuch der Experimentalphysik, II. Auflage, S. 52. — Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik S. 138.

kann dadurch geschehen, dass man aus der für P_t entwickelten Formel für verschiedene Argumente von t die zugehörigen Werthe P_t berechnet, diese, sowie die entsprechenden Werthe von β_t, in die Gleichung I einsetzt und dadurch verschiedene α_t herleitet. Sind dann so viele Werthe für α_t berechnet worden, als die Potenzreihe für α_t Koëffizienten enthalten soll, so wird durch Auflösung der Gleichungen die Interpolationsformel für α_t gefunden.

Diese Rechnung ist jedoch etwas umständlich, weshalb ich mich des folgenden Verfahrens bedient habe, durch welches man in sehr bequemer Weise zum Ziele gelangt, und für dessen Mittheilung ich Herrn Professor Dr. Leman zu besonderem Danke verpflichtet bin.

Durch die Ausgleichung ist gefunden worden:

$$P_t = a + b\tau + c\tau^2 + d\tau^3,$$

ferner ist

$$P_0 = a,$$

folglich ergiebt sich:

$$\frac{P_0}{P_t} = \frac{1}{1 + l_1\tau + l_2\tau^2 + l_3\tau^3},$$

worin

$$l_1 = \frac{b}{a}, l_2 = \frac{c}{a} \quad \text{und} \quad l_3 = \frac{d}{a}.$$

Setzt man jetzt

$$l_1\tau + l_2\tau^2 + l_3\tau^3 = q,$$

so ist

$$\frac{P_0}{P_t} = \frac{1}{1+q} = 1 - q + q^2 - q^3 + \cdots$$

Entwickelt man die Ausdrücke für q

$$\begin{aligned} q &= l_1\tau + l_2\tau^2 + \cdots \\ q^2 &= \quad l_1^2\tau^2 + \cdots \\ q^3 &= \quad \cdots \\ &\vdots \quad\quad \vdots \end{aligned}$$

und setzt:

$$
\begin{aligned}
c_1 &= -\,l_1 \\
c_2 &= -\,l_1\,c_1 - l_2 \\
c_3 &= -\,l_1\,c_2 - l_2\,c_1 - l_3 \\
&\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots
\end{aligned}
$$

so wird

$$\frac{P_0}{P_t} = 1 + c_1\tau + c_2\tau^2 + c_3\tau^3 + \cdots,$$

also

$$\frac{1}{\tau}\left(\frac{P_0}{P_t} - 1\right) = c_1 + c_2\tau + c_3\tau^2 + \cdots\cdots$$

Nun folgt aus I

$$100\ \alpha_t = \frac{1}{\tau}\left(\frac{P_0}{P_t} - 1\right) + 100\ \beta_t\frac{P_0}{P_t},$$

worin

$$100\ \beta_t = 0{,}00220 + 0{,}0002\ \tau;$$

es wird somit

$$100\ \alpha_t = g_0 + g_1\tau + g_2\tau^2 + g_3\tau^3 + \cdots,$$

wenn

$$
\begin{aligned}
g_0 &= c_1 + 0{,}00220 \\
g_1 &= c_2 + 0{,}00220\ c_1 + 0{,}0002 \\
g_2 &= c_3 + 0{,}00220\ c_2 + 0{,}0002\ c_1 \\
&\vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots
\end{aligned}
$$

Zahlenbeispiel.

Es möge nunmehr an einem Beispiel gezeigt werden, wie sich die Berechnung von α_t unter Benutzung des vorstehend angegebenen Verfahrens gestaltet.

Für Methylbenzoat ergab die Reihe *A*:

$P_t = 50{,}0512 - 4{,}2450\ \tau + 0{,}07123\ \tau^2 - 0{,}08449\ \tau^3$,

es wird demnach

$$l_1 = \frac{b}{a} = -\,0{,}084813$$

$$l_2 = \frac{c}{a} = +\,0{,}0014231$$

$$l_3 = \frac{d}{a} = -\,0{,}0016881.$$

Hiernach ergeben sich nunmehr die Werthe für $c_1, c_2 \ldots$ in folgender Weise:

$-l_1$	$+0{,}084813$	$-l_1c_1$	$+0{,}0071933$	$-l_1c_2$	$+0{,}0004894$	$-l_1c_3$	$+0{,}0001744$	$-l_1c_4$	$+0{,}0000263$
c_1	$+0{,}084813$	$-l_2$	$-0{,}0014231$	$-l_2c_1$	$-0{,}0001207$	$-l_2c_2$	$-0{,}0000082$	$-l_2c_3$	$-0{,}0000029$
		c_2	$+0{,}0057702$	$-l_3$	$+0{,}0016881$	$-l_3c_1$	$+0{,}0001432$	$-l_3c_2$	$+0{,}0000097$
				c_3	$+0{,}0020568$	$-l_4$	0	$-l_4c_1$	0
						c_4	$+0{,}0003094$	$-l_5$	0
								c_5	$+0{,}0000331$

und es wird

$$\frac{P_0}{P_t} = 1 + 0{,}084813\,\tau + 0{,}005770\,\tau^2 + 0{,}0020568\,\tau^3 + 0{,}0003094\,\tau^4 + 0{,}0000331\,\tau^5$$

$\frac{1}{\tau}\left(\frac{P_0}{P_t} - 1\right) =$	$0{,}084813$	$+$	$0{,}005770\,\tau$	$+$	$0{,}0020568\,\tau^2$	$+$	$0{,}0003094\,\tau^3$	$+$	$0{,}0000331\,\tau^4$
$0{,}00220\,\frac{P_0}{P_t} =$	$0{,}002200$	$+$	$0{,}000187$	$+$	$0{,}0000127$	$+$	$0{,}0000045$	$+$	$0{,}0000007$
$0{,}0002\,\tau\,\frac{P_0}{P_t} =$			$0{,}000200$	$+$	$0{,}0000170$	$+$	$0{,}0000012$	$+$	$0{,}0000004$
$100\,\alpha_t =$	$0{,}087013$	$+$	$0{,}006157\,\tau$	$+$	$0{,}0020865\,\tau^2$	$+$	$0{,}0003151\,\tau^3$	$+$	$0{,}0000342\,\tau^4$

Die vorstehende Rechnung lässt deutlich den Einfluss des Ausdehnungskoëffizienten des Glases auf denjenigen der Flüssigkeit erkennen. Wäre für das Glas der mittlere Ausdehnungskoëffizient zwischen 0 und 100° genommen worden, so würde das absolute Glied der Ausdehnungsformel in der 4. Stelle nach dem Komma um 2 Einheiten zu gross und der Koëffizient von τ^1 um nahezu ebenso viel zu klein geworden sein. Der Einfluss auf die übrigen Koëffizienten ist unbedeutender, aber immerhin noch erheblich genug, um nicht vernachlässigt werden zu dürfen. Da jedoch die Glasausdehnungsformel nach den auf Seite 12 gegebenen Erörterungen zur Zeit noch nicht vollständig genau bekannt ist, so bleibt eine gewisse Unsicherheit in der oben berechneten Ausdehnungsformel übrig, deren Beseitigung erst dann geschehen kann, wenn neue Versuche über die Ausdehnung des Jenaer Glases XVI^{III} vorliegen.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand kann das absolute Glied der Formel höchstens bis zur 5. Dezimalstelle als gesichert angesehen werden. Hiernach ist auch die Abkürzung der übrigen Koëffizienten eingerichtet. Sie ist so erfolgt, dass bei den höchsten noch in Betracht kommenden Temperaturen die 5. Dezimale des hundertfachen Betrages des mittleren Ausdehnungskoëffizienten nicht um eine Einheit fehlerhaft wird. Dabei hat sich die Nothwendigkeit herausgestellt, noch ein von der vierten Potenz der Temperatur abhängiges Glied hinzuzunehmen, welches natürlich wesentlich rechnerischen Charakter besitzt.

10. Die Zusammenstellung der berechneten Ausdehnungsformeln und die Vergleichung mit früheren Ergebnissen.

Die übrigen Reihen sind in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, behandelt worden und haben zu folgenden Werthen geführt:

Setzt man $100\ \alpha = g_0 + g_1\tau + g_2\tau^2 + g_3\tau^3 + g_4\tau^4$, so ergiebt folgende Tabelle die Zahlenwerthe der Koëffizienten g.

Substanz	g_0	g_1	g_2	g_3	g_4
Reihe A.					
Methylbenzoat	0,087013	0,006157	0,0020865	0,0003151	0,0000342
Aethylbenzoat	086853	08414	12725	1571	186
Amylbenzoat	081484	07682	10713	1238	138
Amylacetat	106246	15695	28943	4546	725
Reihe B.					
Metaxylol	096396	10251	32753	5321	760
Orthotoluidin	082136	06046	14696	1989	212
Aethyloxalat	106031	10983	26657	4386	620
Anilin	082349	08408	10741	1218	136
Reihe C.					
Methylbenzoat	085647	08672	10927	1247	141
Aethylbenzoat	086360	08777	11443	1330	153
Amylbenzoat	081939	07072	10474	1234	134

Die bisherigen Betrachtungen gestatteten vorzugsweise einen Einblick in die innere Uebereinstimmung der Versuchsergebnisse; vorstehende Zusammenstellung lässt nun aber auch einen Schluss auf die absolute Genauigkeit zu, welche durch die angewandte Methode erreicht worden ist. Vergleicht man nämlich die aus den Formeln der Reihen *A* und *C* für die drei Benzoate hergeleiteten mittleren Ausdehnungskoëffizienten mit einander, so geben die gegenseitigen Abweichungen einen annähernden Massstab für den erlangten Genauigkeitsgrad. Die mittleren Ausdehnungskoëffizienten zwischen 0 und 50, 100 bezw. 125° für beide Reihen und deren Unterschiede sind nachfolgend zusammengestellt:

Substanz		$100\,\alpha_0^{50}$	$100\,\alpha_0^{100}$	$100\,\alpha_0^{125}$
Methylbenzoat	Reihe A	0,090655	0,095605	0,098667
	„ C	0,090273	0,095551	0,098472
	A—C	+0,000382	+0,000054	+0,000195
Aethylbenzoat	Reihe A	0,091399	0,096715	0,099711
	„ C	0,091052	0,096429	0,099416
	A—C	+0,000347	+0,000286	+0,000295
Amylbenzoat	Reihe A	0,085609	0,090375	0,093035
	„ C	0,085753	0,090194	0,092690
	A—C	−0,000144	+0,000181	+0,000345

Die Abweichungen zwischen den Werthen beider Reihen schwanken von 0,06 bis 0,42 % des absoluten Betrages des Ausdehnungskoëffizienten und machen im Mittel etwa $^1/_4$ % aus, d. h. die 6. Dezimale des Ausdehnungskoëffizienten ist — abgesehen von den durch die Glasausdehnung verursachten Unsicherheiten — auf 2 bis 3 Einheiten sichergestellt. Um noch einen näheren Anhalt zur Beurtheilung der Grösse der Abweichungen zu gewinnen, mögen sie einer einzigen Fehlerquelle zur Last gelegt werden. Drückt man z. B. die Abweichungen in Graden aus, so belaufen sich dieselben im Mittel

bei 50^0 auf $0{,}16^0$
„ 100^0 „ $0{,}19^0$
„ 125^0 „ $0{,}36^0$,

Beträge, welche den mittleren Werth der wahrscheinlichen Fehler eines Versuchs zwar um das Zwei- bis Vierfache übersteigen, jedoch in Anbetracht der möglichen Häufung sämmtlicher Fehlerquellen als relativ klein bezeichnet werden dürfen. Dies tritt — was schon hier angedeutet werden soll — besonders deutlich hervor, wenn obige Zahlen mit denjenigen Abweichungen in Vergleich gestellt werden, welche andere Untersuchungen mit meinen Resultaten ergeben haben.

An dieser Stelle mag auch noch darauf hingewiesen werden, dass es unzulässig ist, die aus den Versuchen hergeleiteten Interpolationsformeln zur Extrapolation über die Grenzen der Versuche hinaus zu benutzen. Wollte man beispielsweise dieses Verfahren für die Formeln der Reihen *A* und *C* anwenden, so würde man für die drei Benzoate zu Abweichungen kommen, welche bei 150^0 etwa $0{,}7^0$ und bei 200^0 etwa $2{,}1^0$ entsprechen würden. Derartige Beträge sind aber so unwahrscheinlich, dass ohne Weiteres das Unzulässige eines solchen Verfahrens einleuchtet. Wenn es sich also beispielsweise darum handelt, das Molekularvolumen der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte zu bestimmen, so müssen auch die Ausdehnungsuntersuchungen bis zu dieser Temperatur ausgeführt sein; würde man aus Versuchen bei

niederen Temperaturen die Dichte für den Siedepunkt herleiten, so könnten, wie obige Beispiele zeigen, sehr erhebliche Fehler entstehen. Einfacher dürfte es allerdings sein, zur Bestimmung der Dichte beim Siedepunkt sich eines Verfahrens zu bedienen, wie es von Ramsay, Schiff oder Neubeck[1]) in der von Lothar Meyer verbesserten Form zur Anwendung gebracht worden ist.

Schliesslich mögen noch die früher ermittelten Resultate für die Ausdehnung der hier untersuchten Flüssigkeiten mit den von mir erhaltenen verglichen werden. Es kommen hierfür besonders die Untersuchungen von Kopp[2]) in Betracht und für Metaxylol diejenigen von Pinette[3]). Die Bestimmungen von Schiff und Neubeck für Metaxylol und Orthotoluidin lassen sich zur Vergleichung nicht unmittelbar heranziehen, da diese Autoren nicht die Ausdehnung, sondern nur die Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt untersucht haben.

Kopp und andere Experimentatoren haben die Ausdehnung der Flüssigkeit dargestellt durch die Formel:

$$V = 1 + g_0 t + g_1 t^2 + g_2 t^3,$$

die man auch schreiben kann:

$$V = 1 + t\,(g_0 + g_1 t + g_2 t^2),$$

worin der in Klammern stehende Ausdruck den mittleren Ausdehnungskoëffizienten zwischen 0 und t^0 bedeutet. Es wird hierbei nur die 2. Potenz von t berücksichtigt, während meine Versuche gezeigt haben, dass es nothwendig ist, die Reihe für den Ausdehnungskoëffizienten bis zur 4. Potenz zu entwickeln.

Schon das von der 3. Potenz abhängige Glied beeinflusst bei 100° den mittleren Ausdehnungskoëffizienten in der 6. Dezimale noch um 1 bis 5 Einheiten, darf also unter keinen Umständen vernachlässigt werden.

Wenn demnach auch eine strenge Vergleichung der von

---

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie Bd. 1, S. 652.

[2]) Liebig's Annalen Bd. 94 und 98.

[3]) Liebig's Annalen Bd. 243.

mir ermittelten Ausdehnungskoëffizienten mit den Ergebnissen der genannten Autoren nicht auszuführen ist, so mögen doch der Vollständigkeit wegen die bezüglichen Zahlen in der nachfolgenden Tabelle Platz finden.

Substanz	Dichte bei 0° Wasser von 4° = 1	$100\alpha_0^{50}$	$100\alpha_0^{100}$	$100\alpha_0^{125}$	Beobachter
Methylbenzoat	1,1026	0,09430	0,10051	0,10410	Kopp
Mittel [1]) =	1,1080	0,09046	0,09558	0,09857	Wiebe
Differenz =	0,0054	0,00384	0,00493	0,00553	
Aethylbenzoat	1,0656	0,09402	0,09745	0,10010	Kopp
Mittel [1]) =	1,0659	0,09122	0,09657	0,09956	Wiebe
Differenz =	0,0003	0,00280	0,00088	0,00054	
Amylbenzoat	1,0038	0,08647	0,09108	0,09363	Kopp
Mittel [1]) =	1,0066	0,08568	0,09028	0,09286	Wiebe
Differenz =	0,0028	0,00079	0,00080	0,00077	
Amylacetat	0,8836	0,11781	0,12712	0,13421	Kopp
	0,8896	0,11487	0,12536	0,13143	Wiebe
Differenz =	0,0060	0,00294	0,00176	0,00278	
Metaxylol	0,8811	0,10104	0,10980	0,11517	Kopp
	0,8818	0,10241	0,11053	0,11548	Wiebe
Differenz =	0,0007	0,00137	0,00073	0,00031	
Aethyloxalat	1,1015	0,11227	0,12002	0,12478	Kopp
	1,1014	0,11225	0,12018	0,12485	Wiebe
Differenz =	0,0001	0,00002	0,00016	0,00007	
Anilin	1,0360	0,08648	0,09155	0,09420	Kopp
	1,0389	0,08684	0,09197	0,09479	Wiebe
Differenz =	0,0029	0,00036	0,00042	0,00059	

Nur für Aethyloxalat ist die Uebereinstimmung der beiderseitigen Ergebnisse eine genügende, während bei sämmtlichen übrigen Flüssigkeiten die Abweichungen die nach vorstehenden Darlegungen bei derartigen Untersuchungen erreichbare Genauigkeitsgrenze bei Weitem überschreiten.

[1]) Mittel aus Reihe A und C.

In Graden ausgedrückt würden z. B. für die 3 Benzoate die Abweichungen im Mittel

bei 50^0 etwa $1{,}3^0$
„ 100^0 „ $2{,}5^0$
„ 125^0 „ $2{,}9^0$

entsprechen. Inwieweit hierbei eine verschiedene Beschaffenheit der untersuchten Flüssigkeiten, die ja durch die Unterschiede in den Dichten indizirt ist, mitgewirkt hat, muss allerdings dahin gestellt bleiben, aber ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Abweichungen zum grösseren Theil den bisher befolgten Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung beizumessen sein werden, und es sich empfiehlt, bei genauen Ausdehnungsbestimmungen die gewichtsdilatometrische Methode zu benutzen.